Metalladdition an Aryliden- und Alkylidenmetallamide sowie Folgereaktionen

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

UDO GRIEBSCH

aus Berlin

1976

Metalladdition an Aryliden- und Alkylidenmetallamide sowie Folgereaktionen

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

UDO GRIEBSCH

aus Berlin

1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof. Dr. G. Wilke
Korreferent: Prof. Dr. W. R. Roth
Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juni 1976

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und
unter der Leitung von
Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Hoberg
im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Mülheim-Ruhr, in der Zeit vom Oktober 1973
bis Februar 1976 ausgeführt.

Herrn Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Heinz Hoberg
danke ich vielmals für die Einführung in das Arbeitsgebiet, für wertvolle Diskussionen und seine stets gewährte freundliche Unterstützung.

Dem Direktor des Instituts,
Herrn Professor Dr. rer. nat. Dr. h.c. Günther Wilke,
danke ich für die großzügige Förderung meiner Arbeit.

Der Max-Planck-Gesellschaft danke ich
für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Für die Vermessung und Interpretation der Massen-, Infrarot- und ^{1}H-NMR-Spektren sowie für die gaschromatographischen Analysen danke ich den Herren Dr. D. Henneberg, Prof. Dr. E.G. Hoffmann, G. Schroth, Dr. K. Seevogel, Dr. G. Schomburg und ihren Mitarbeitern.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Lehmkuhl für wertvolle Hinweise und Herrn E. Janssen für die tatkräftige Hilfe zur Vermessung der Halbstufenpotentiale.

Allen Institutsangehörigen, die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben, danke ich herzlichst.

Meiner Frau

Inhaltsverzeichnis

A. Allgemeiner Teil

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Reaktionen von Alkalimetallen mit ungesättigten Verbindungen	2
2.1.	Aufgabenstellung	11
3.	Dialkylaluminiumarylidenamide und Alkalimetalle	14
3.1.	Reaktion in unpolaren Lösungsmitteln	15
3.1.1.	Stereochemie des Reaktionsproduktes	19
3.1.2.	Reaktion unter Zusatz von Lewissäuren	21
3.1.3.	Reaktion unter Zusatz von Lewisbasen	25
3.2.	Reaktion in abgestuft polaren Lösungsmitteln	28
3.2.1.	Assoziationsgrad in n-Donator-Lösungsmitteln	29
3.3.	Einfluß verschieden elektropositiver Metalle auf die Produktausbeute	34
3.4.	Homogene Elektronenübertragung	37
3.5.	Reaktionslenkung zur Metalladdition	39
3.5.1.	Transmetallierung K → Li	41
3.5.2.	Das Prinzip der "Umpolung"	43
3.5.2.1.	Reaktionen einer Li-K-Al-Verbindung mit Elektrophilen	44
3.6.	Hinweise zum Mechanismus	47
3.6.1.	Reaktionswege zur C-C-Verknüpfung	47
3.6.2.	Reaktionsweg zu den Heterocyclen	48
4.	Dialkylaluminiumbenzophenonimin und Alkalimetall	53
4.1.	Hydrolyseprodukt der Metalladditions-verbindung	54
4.2.	Umsetzung mit Elektrophilen	54
5.	Reaktivität von Dialkylaluminium-alkylidenamiden mit Kalium	57
5.1.	Nachweis der C-C-Verknüpfung	58
5.2.	Metallierung der Azaallylposition	59

5.2.1.	Bestimmung der Position des Metalls durch Reaktion mit RX	60
5.2.1.1.	Die metallorganischen Reaktionsprodukte	60
5.2.1.2.	Die Hydrolyseprodukte	63
5.2.2.	Verbleib des Wasserstoffs	64
5.2.2.1.	Dialkylaluminiumalkylidenamid als Wasserstoffakzeptor	64
5.2.2.2.	Bestimmung des Wasserstoffs durch Thermolyse	64
5.3.	Überblick über die Umsetzung von Alkylidenaluminiumamiden mit Kalium	65
5.4.	Versuche, mit physikalischen Methoden Assoziationsunterschiede festzustellen	66
6.	Versuche zur reduktiven Dimerisierung von konjugierten Verbindungen mit Alkalimetallen	68
6.1.	Dialkylaluminiumallylidenamide und Alkalimetalle	68
6.2.	Dialkylaluminium-2-pyrilidenamid und Kalium	69
7.	Einfluß der N-Substituenten bei RN=CHR' auf die Umsetzung mit Alkalimetallen	75
7.1.	N-Substituenten mit M- bzw. I-Effekt	75
7.2.	Einfluß der N-Si-Substitution	76
8.	Halbstufenpotentiale	81

B. Experimenteller Teil

		Seite
9.	Zusammenfassung	90
10.	Allgemeine Hinweise	95
10.1.	Lösungsmittel	95
10.2.	Analysenverfahren	95
11.	Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen	98
11.1.	Nitrile	98
11.2.	Ald- und Ketimine	98
11.3.	Metallorganische Verbindungen	99
11.3.1.	Dialkylaluminium-alkyliden- und -arylidenamide	100
11.3.2.	Aluminiumtrihydrid	101
11.3.2.1.	Diisopropoxialuminiumhydrid	101
11.3.2.1.1.	Diisopropoxialuminiumbenzylidenamid	102
11.3.2.2.	Diphenylaluminiumhydrid	102
11.3.2.2.1.	Diphenylaluminiumbenzylidenamid	102
11.3.3.	Diäthylaluminiumzimtaldimid (52)	103
11.3.4.	Diisobutylaluminium-allyliden, -methallyliden-, -crotyliden-amide (52)	104
11.3.5.	Diäthylaluminiumbenzophenonimid (41)	104
11.3.6.	Trimethylsilizium-ald- und -ketimide	104
11.3.7.	Diäthylbor-ald- und -ketimide	105
12.	Umsetzung von 17 mit Alkalimetallen in unpolaren Lösungsmitteln	107
12.1.	Hydrolyseprodukte von $[M_2(R_2AlN\text{-}CHPh)_2 \cdot 2\ R_2AlN{=}CHPh]$ (23c)	109
12.2.	Hydrierung von 23	110
12.3.	Alkalische Hydrolyse von 23 zu 25	110
13.	Reaktion von 17a mit Kalium unter Zusatz von Lewissäuren bzw. -basen	112
14.	Produktverteilung 21, 24, 28, 29 bei Umsatz von 17a mit Metallen	116
14.1.	- als Funktion polarer Lösungsmittel (Metall K)	116
14.2.	- als Funktion verschiedener Metalle (Lösungsmittel THF)	116

		Seite
15.	Umsetzung von 17a mit Kalium unter homogener Elektronenübertragung	117
16.	α,N-Dikalium-N-diäthylaluminiumbenzylamid (16a) aus 17a und Kalium	119
16.1.	Transmetallierung K → Li (16a → 16b)	119
16.1.1.	Alkylierung des α,N-Lithium-, Kalium-N-dialkyl-aluminiumbenzylamids (16b)	120
17.	Reaktionen von 16b mit Elektrophilen (Übersicht S. 46)	122
18.	Versuche zur Klärung des Reaktionsablaufs	135
19.	α,N-Dikalium-N-diäthylaluminiumbenzhydryl-amid (41a) aus Diäthylaluminiumbenzophenon-imid (41) und Kalium	139
19.1.	Hydrolyseprodukte	139
19.2.	Umsetzung von 41a mit Elektrophilen	139
20.	Reaktion von Dialkylaluminiumalkyliden-amiden mit Kalium	143
20.1.	Diisobutylaluminiumcyclohexylmethyliden-amid (14c)	143
20.2.	Diisobutylaluminiumäthylidenamid (14d)	144
20.2.1.	Umsetzung des Reaktionsproduktes 14e mit Alkylhalogeniden	145
20.2.2.	Thermolyse von 14e	146
20.2.3.	Kryoskopische Molgewichtsbestimmungen bei $R_2AlN{=}CHCH_3$ in Abhängigkeit von den Substituenten R	147
21.	Reaktion von Dialkylaluminium-2-pyridyl-methylidenamid (55) mit Kalium	149
22.	Umsetzung von (RN=CHPh) mit Kalium	151
22.1.	N-Benzyliden-2-butylamin (58)	151
22.2.	Trimethylsiliziumbenzylidenamid (60a)	151
23.	Reaktion von Di-isopropoxialuminium-benzylidenamid mit Kalium	153
24.	Erläuterungen zur Berechnung der Halbstufenpotentiale	154

Abkürzungen

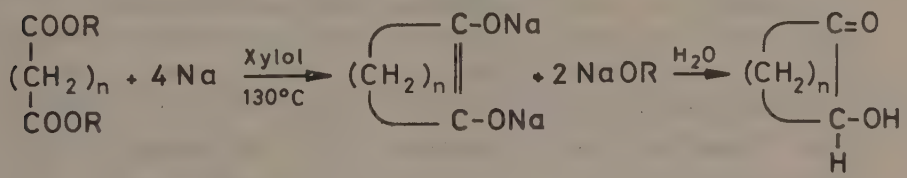
DÄÄ	=	Diäthyläther
THF	=	Tetrahydrofuran
TMÄD	=	Tetramethyläthylendiamin
DMA	=	Dimethoxyäthan
DMF	=	Dimethylformamid
DMSO	=	Dimethylsulfoxid
TMS	=	Tetramethylsilan
HV	=	Hochvakuum (10^{-3} - 10^{-5} Torr)
RT	=	Raumtemperatur (19° - 24°C)
GC	=	Gaschromatographie
s	=	Singlett
d	=	Dublett
t	=	Triplett
q	=	Quartett
m	=	Multiplett
Lsgm.	=	Lösungsmittel
FiD	=	Flammenionisationsdetektor
MG	=	Molekulargewicht
MS	=	Massenspektrum
WLD	=	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Me	=	Methyl
Et	=	Äthyl
Ph	=	Phenyl
KW	=	Kohlenwasserstoff

A. Allgemeiner Teil

1. Einleitung

Alkalimetalle bilden mit einer Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Naphthalin, Anthracen oder Biphenyl, hochfarbige Addukte[1] - Radikalanionen -, die zu den reaktivsten metallorganischen Verbindungen gehören. Seitdem man gelernt hatte, unter inerten Bedingungen zu arbeiten, fanden sich zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten für diese Verbindungsklasse, so z.B. als Metallierungs-[2], Kondensationsmittel[3] oder als Starter für die anionische Polymerisation.

Die Bildung solcher Verbindungen beschränkt sich nicht nur auf den Umsatz von Alkalimetallen mit elektronenaffinen Aromaten, sondern auch bestimmte C-C-Mehrfachbindungssysteme reagieren analog[5]. Darüber hinaus findet sich eine Reihe[5,6] von ähnlichen Umsetzungen (Gl. 1) mit ungesättigten Heterosystemen.



n = 7 - 18 (1)

So konnten V.L. Hansley, V. Prelog und M. Stoll 1945 unabhängig voneinander zeigen, daß sich vielgliedrige cyclische Acyloine häufig in theoretischer Ausbeute und überraschend leicht bilden, wenn Dicarbonsäureester unter Luftausschluß mit einer Suspension von flüssigem Natrium in siedendem Xylol umgesetzt werden.

2. Reaktionen von Alkalimetallen mit ungesättigten Verbindungen

Im folgenden werde ich einen kurzen Überblick über bekannte Umsetzungen von Alkalimetallen mit π-Systemen geben.

Entscheidend für die Wechselwirkung der Reaktanten ist auf der einen Seite die Elektronenaffinität (EA) des π-Systems (Lage des LUMO) und auf der anderen Seite das Ionisierungspotential (IP) des Metalls.

Die Alkalimetalle haben die niedrigsten Ionisierungspotentiale aller Elemente im Periodensystem, wodurch ihre hohe Reaktivität gegenüber elektronenaffinen Verbindungen verständlich wird. In Lösungen steigt dabei die Reaktivität nicht einfach mit sinkendem Ionisierungspotential bzw. steigender Ordnungszahl, sondern bestimmend ist in erster Näherung die Beziehung zwischen Ionenradius und Solvatation.

Tabelle 1:

Physikalische Daten von Alkalimetallen und Magnesium

	Li	Na	K	Rb	Cs	Mg
IP [eV][7]	5.39	5.14	4.34	4.18	3.89	11.34
$-E^{\circ}$ [V] [8]	3.02	2.71	2.92	2.99	3.02	2.31
$-E^{\circ}_{1/2}$ [V] [9]	2.48	2.38	2.63	-	2.64	2.25

IP = Ionisierungspotential [eV]

$-E^{\circ}$ = Standardpotential [V] für das Gleichgewicht:

$$M^{\oplus}_{(H_2O)} + e^{\ominus} \rightleftarrows M_{(f)}$$

$-E^{\circ}_{1/2}$ = Halbstufenpotential [V] gegen Standardwasserstoffelektrode

So sinkt zwar das Ionisierungspotential von Li → Cs, doch wird das kleine $Li^{\oplus}$-Kation im allgemeinen so gut solvatisiert, daß die Energiedifferenz der Ionisierungspotentiale durch Solvatation kompensiert oder sogar überkompensiert werden kann. Man findet deshalb häufig bei Umsetzung der Alkalimetalle in n-elektronenhaltigen Lösungsmitteln ein Reaktivitätsminimum beim Natrium.

Die Reaktivität der π-Systeme gegenüber Alkalimetallen hängt andererseits von der Energielage des 1. unbesetzten Orbitals (LUMO) ab. Mit der Einführung von Heteroatomen sinkt das LUMO bei steigender Elektronegativität. Die Umsetzung mit elektropositiven Partnern ist erleichtert.

Tabelle 2: Vergleich der π-Systeme

Reaktivität gegenüber Alkalimetallen →		
I	II	III
C=C C≡C	C=N C≡N	C=O
PhCH=CHPh[9] $E_{1/2}$ -2.25 [V]	PhCH=NPh*) $E_{1/2}$ -1.93 [V]	PhCH=O[10] $E_{1/2}$ -1.27 [V]
Elektronenaffinität →		

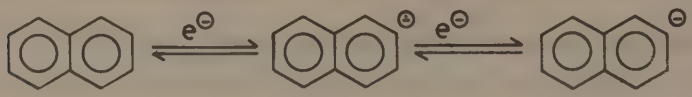
$E_{1/2}$ = Halbstufenpotential [V] gegen Standardwasserstoffelektrode in THF

*) siehe Kap. 8, S. 87

Die Werte der bekannten[9,10] bzw. von mir gemessenen Halbstufenpotentiale mögen diesen Zusammenhang verdeutlichen (Tab. 2).

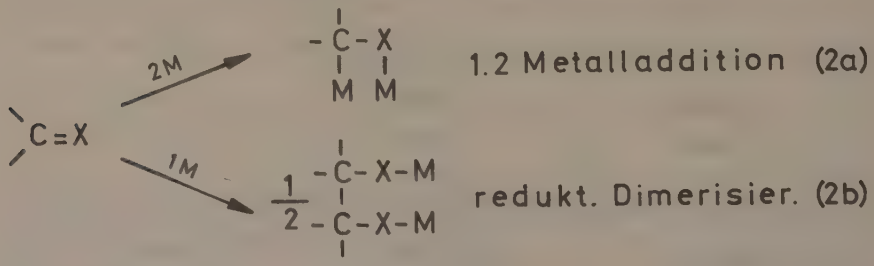
π-Systeme zeigen bei Umsetzung mit Alkalimetallen drei unterschiedliche Reaktionsmuster:

a) Aromatische Kohlenwasserstoffe übernehmen ein oder mehrere Elektronen vom Alkalimetall unter Bildung farbiger Mono- oder Dianionen.



Dieser Reaktionstyp soll hier nicht weiter betrachtet werden.

b) Bei offenkettigen π-Systemen findet man zwei grundsätzlich unterschiedliche Reaktionswege.



X ≙ C, N, O, S

M ≙ Alkalimetall

Gemäß (2a) erfolgt unter Aufnahme von 2 Metallatomen die Bildung der doppelt metallierten Verbindung, oder es entsteht unter Aufnahme nur eines Metalls ein C-C-verknüpftes Produkt (2b).

Die Erfahrung lehrt, daß in der Regel um so leichter der Reaktionsweg (2a) eintritt, je mehr stabilisierende Phenylgruppen als

Substituenten an der Doppelbindung vorhanden sind, wie das Beispiel des Stilbens zeigt (Tab. 3, I).

Tabelle 3: Alkalimetallumsetzung mit Alkenen bzw. Alkinen

	R_1	R_2	R_3	R_4	$R_1R_3C{=}CR_2R_4$	$R_1C{\equiv}CR_2$
I	Ar	Ar	H	H	a	b
II	Ar	H	Ar	H	b	c
III	Ar	H	H	H	b, c	c
IV	Alk	Alk	Alk	Alk	d	d

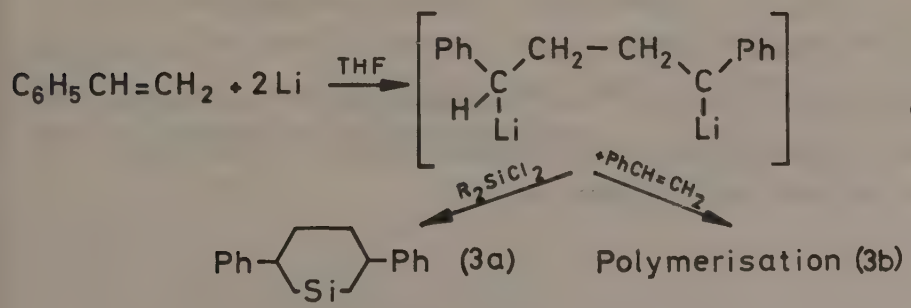
a = 1.2-Metalladdition (2a)

b = reduktive Dimerisierung (2b)

c = Reaktion abweichend (z.B. Metallierung)

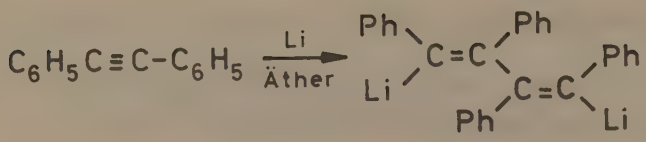
d = keine Reaktion bzw. nicht bekannt

Styrol als monophenylsubstituiertes Olefin reagiert hingegen im Sinne von (2b). So läßt sich leicht das 1. C-C-Verknüpfungsprodukt von Styrol, welches sonst leicht im Sinne einer anionischen Polymerisation abreagiert (Gl. 3b), durch Zusatz von R_2SiCl_2 als Heterocyclus nach Gl. 3a abfangen.



(3)

Auch Tolan reagiert mit Lithium unter reduktiver Dimerisation (2b) nach Gl. 4 ab.



(4)

Von alkylsubstituierten Olefinen oder Acetylenen ist bisher keine Umsetzung im Sinne von Gl. 2a bzw. 2b bekannt.

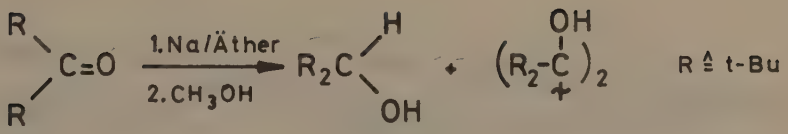
Im Gegensatz hierzu zeigen die entsprechend alkylsubstituierten Carbonylverbindungen gegenüber Alkalimetallen noch genügende Reaktivität.

Tabelle 4: Reaktivität von Carbonyl- bzw. Thioverbindungen gegenüber Alkalimetallen

	R_1	R_2	$R_1R_2C=O$	$R_1R_2C=S$
I	Alk	Alk	a,b	d
II	Alk	Ar	b,c	d
III	Ar	H	b	b
IV	Ar	Ar	a,b	a

a,b,c,d vergl. Tabelle 3

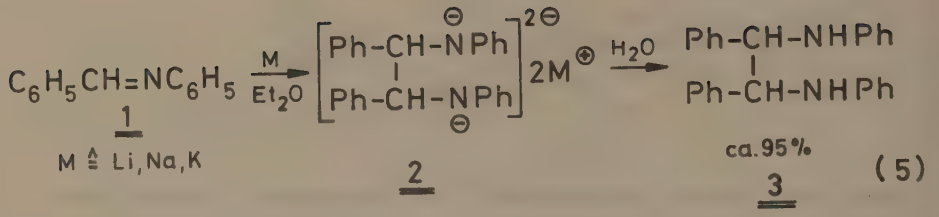
So entsteht aus Aceton[11] bzw. Hexamethylaceton[12] mit Natrium im Zuge der Hydrolyse als C-C-Verknüpfungsprodukt das Diol gemäß Gl. 2b neben dem Monoalkohol Gl. 2a.



Aromatische Carbonylverbindungen, wie Benzophenon, reagieren mit Natrium, wie E. Beckmann[13] zeigte, unter Bildung tiefblau gefärbter Benzophenonketyle. Heute wird angenommen, daß diese Ketyle aus monomeren und dimeren Radikalmono- bzw. Dianionen bestehen, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Diese verschiedenen Gleichgewichte mit ihren Elektronenaustauschvorgängen untersuchte man hauptsächlich mit Hilfe der ESR[14]. Die Stabilität der aromatischen Ketyle wird ganz offensichtlich durch Delokalisation der ungepaarten Elektronen im aromatischen System gefördert. Bei den aliphatischen Ketonen ist dies hingegen nicht möglich, so daß das Elektron am Carbonylkohlenstoff lokalisiert ist und sich durch C-C-Verknüpfung stabilisiert. Hier bestimmen offenbar sterische Parameter die Stabilität[15].

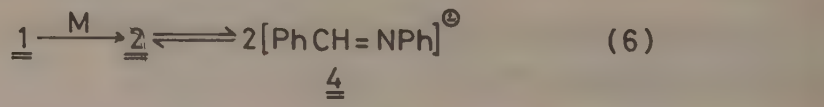
Zwischen der Reaktivität der C=C- und C=O-Doppelbindung steht die der C=N-Gruppe (Tab. 2).

Als erster zeigte W. Schlenk[16,17], daß auch C=N-Systeme zur Reaktion mit Alkalimetallen befähigt sind. Er setzte dazu Benzalanilin (1) mit Natrium in Äther um und fand, daß sich 1 vollständig im Sinne einer C-C-Verknüpfung nach Gl. 5 umsetzte.

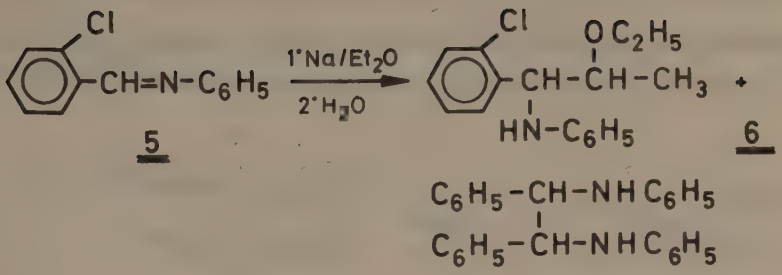


Später untersuchten J.J. Eisch[18] und J.G. Smith[19] diese Reaktion unter Einsatz verschiedener Alkalimetalle in Abhängigkeit unterschiedlich polarer Lösungsmittel mit dem Ziel, das Diastereomeren-Verhältnis zu bestimmen. Sie fanden, daß eine Isomerisierung des diastereomeren Dianions unter bestimmten Reaktionsbedingungen eintrat. Es entstand überwiegend das thermodynamisch stabilere d,l-Produkt.

In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen formulierte J.G. Smith aufgrund weiterer Untersuchungen[20] die Isomerisierung über ein Radikalanion 4 als Zwischenstufe nach Gl. 6.

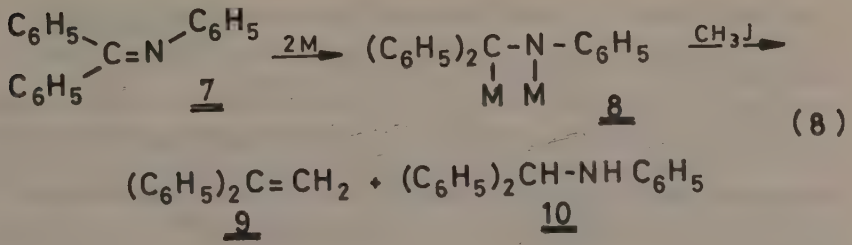


Die gleiche Gruppe untersuchte die Enthalogenierung von halogensubstituiertem Benzylidenanilin (5) in Diäthyläther[21] und versuchte das Auftreten des Lösungsmittelderivates 6 nach Gl. 7 mit einem Radikalmechanismus zu erklären.



(7)

Das Verhalten von Benzophenonanilin (7) gegenüber Alkalimetall wurde mehrfach untersucht und führte zu sich widersprechenden Resultaten. So beobachtete Mikhailov[22], daß bei Einsatz von Methyljodid auf metalliertes 7 nach Gl. 8 nur 1.1-Diphenyläthylen (9) und N-Benzhydrylanilin (10) entstanden. Demgegenüber fand J.G. Smith[23] bei der gleichen Umsetzung die C- bzw. N-methylierten Produkte.

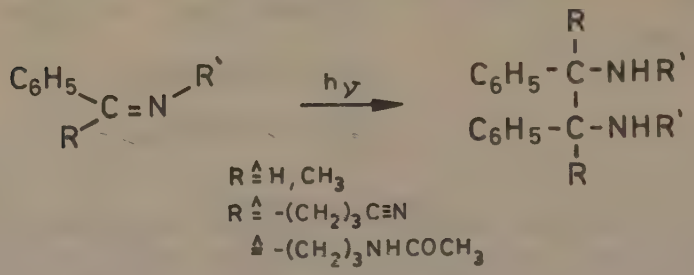


(8)

Erwähnt sei weiterhin, daß 7 kein C-C-Verknüpfungsprodukt nach Gl. 2b ergibt und sich damit stark von seiner sauerstoffanalogen Verbindung (Benzophenon) unterscheidet (Tab. 4,II).

Auch ortho-alkylierte Reaktionsprodukte nach Gl. 8 sind, besonders bei der Reaktion mit Pr^iBr, aufgefunden worden[24].

Darüber hinaus ist photolytisch auch schon eine C-C-Verknüpfung von Schiffbasen in mäßigen Ausbeuten erzielt worden (Gl. 9). Sensibilisierende und inhibierende Agenzien wurden auf ihre photochemischen Auswirkungen bei der C-C-Verknüpfung untersucht.[25]

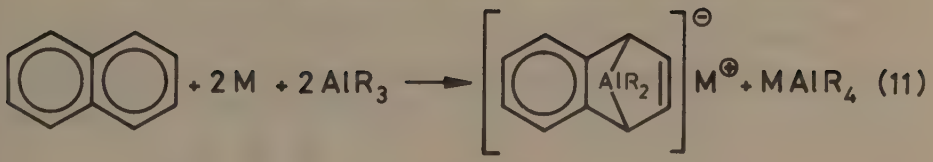


(9)

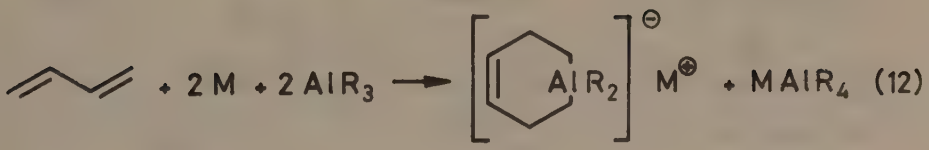
In der metallorganischen Chemie ist seit langem die Umsetzung von Aluminiumtrialkylen mit Alkalimetallen bekannt[26].

$$4\ AlR_3 + 3\ Na \xrightarrow{130°C} 3\ NaAlR_4 + Al \qquad (10)$$

Die Zwischenstufen dieser Disproportionierungsreaktion hat H. Lehmkuhl abgefangen, indem er elektronenaffine Verbindungen, wie z.B. Naphthalin, Cyclooctatetraen (COT) oder Butadien, zusetzte. Dabei unterbleibt die Ausscheidung von Aluminium. Man erhält neben z.B. Natriumtetraalkylaluminium schwerlösliche Komplexverbindungen (Gl. 11,12). Die Möglichkeiten der Kombinationen von AlR_3/Alkalimetall/elektronenaffiner Verbindung sind im Rahmen mehrerer Arbeiten[27,28] gezeigt worden.



M ≙ Li, Na, K; R ≙ CH_3, C_2H_5

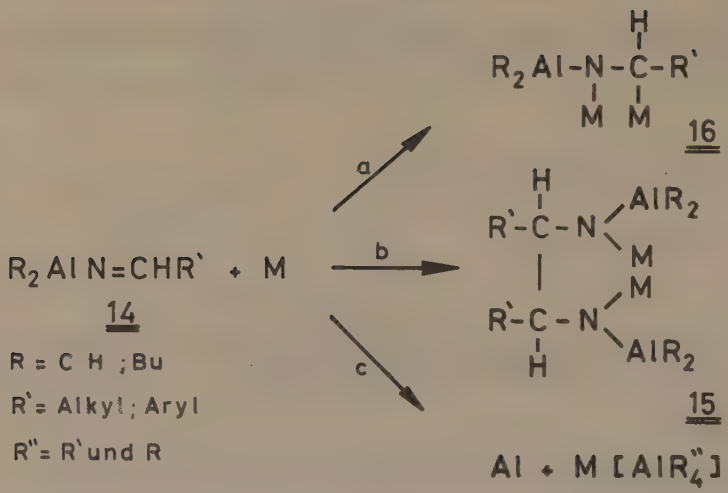


Entscheidend für die Umsetzung nach Gl. 11,12 ist eine genügend hohe Elektronenaffinität des π-Systems des organischen Reaktanten, da andernfalls eine Reaktion im Sinne von Gl. 10 bevorzugt abläuft.

2.1. Aufgabenstellung

Im Rahmen der Untersuchungen von H. Hoberg[29] über Aluminiumstickstoffverbindungen war es meine Aufgabe, die Reaktivität von Aryliden- und Alkylidenaluminiumamiden des Typs $R_2AlN{=}CHR'$, R = Alkyl, R' = Alkyl, Aryl, gegenüber Alkalimetallen zu untersuchen. Bis heute ist keine Arbeit über Umsetzungen von metallsubstituierten Schiffbasen mit Alkalimetallen bekannt.

Zu Beginn meiner Arbeit stellte sich daher die Frage, wie sich ein Molekül auf Zusatz von Alkalimetall verhalten würde, in dem ein Metall (Aluminium) einem π-System unmittelbar benachbart ist.



(13)

Da keinerlei Hinweise über die Stelle der höchsten Elektronenaffinität in solchen Verbindungen bekannt waren, konnte über den vermutlichen Reaktionsablauf nichts vorausgesagt werden.

Möglich erschien eine Aluminiumabscheidung (Gl. 13c) analog zu Gl. 11 oder aber auch die erhoffte C-C-Verknüpfung (Gl. 13b), wie z.B. bei Benzalanilin Gl. 5. Eine dritte Alternative bestand in einer 1.2-Metalladdition (Gl. 13a).

Ein entscheidender Vorteil gegenüber den bisherigen Untersuchungen mit einfachen freien Schiffbasen besteht darin, daß die am Stickstoff gebundene R_2Al-Schutzgruppe extrem leicht hydrolytisch entfernt werden kann. Sollte bei Einwirkung von Alkalimetallen eine C-C-Verknüpfung eintreten, sind daher auf diesem Wege leicht primäre viccinale Diamine zu erhalten.

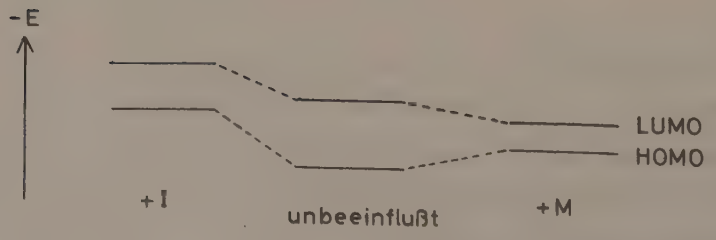
Durch Messung der bisher nicht bekannten Halbstufenpotentiale der verschiedenartig metallsubstituierten Schiffbasen sollten Hinweise für den günstigsten präparativen Einsatz gefunden werden.

3. Dialkylaluminiumarylidenamide und Alkalimetalle

Um eine Umsetzung im Sinne von Gl. 13a bzw. 13b zu erreichen, war die Ausgangsverbindung so zu wählen, daß die Reaktion nach Gl. 13c möglichst vermieden wird. Die Elektronenaffinität des Verbindungstyps 14 ist dabei sicherlich von großer Bedeutung und kann durch den organischen Rest R' wesentlich beeinflußt werden. Da Halbstufenpotentiale für die hier vorliegenden Verbindungen bisher noch nicht bekannt sind, konnten diese somit nicht als Anhaltspunkte für einen möglichen Reaktionsablauf herangezogen werden. Rein qualitativ läßt sich jedoch aufgrund der bekannten[30] induktiven und mesomeren Einflüsse der organischen Substituenten R' auf die Energielage[31] des HOMO und LUMO die günstigste Verbindung auswählen. Wie ich später (Kap. 8) auch zeigen werde, läßt sich dies quantitativ belegen.

Durch den +I-Effekt einer Alkylgruppe wird das LUMO zu höherer Energie verschoben. Die Elektronenaufnahme ist damit erschwert, und eine Abreaktion im Sinne von Gl. 13c könnte bevorzugt werden.

Tabelle 5: Qualitatives Energieschema von HOMO und LUMO



Genau entgegengesetzt verschiebt sich das LUMO durch den starken mesomeren Effekt der Phenylgruppe R'. Als Folge sollte die Elektronenaufnahme am π-System begünstigt sein.

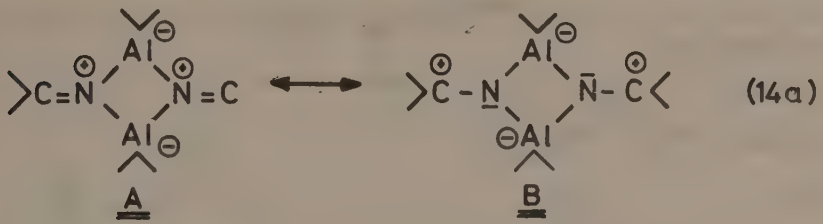
Aus diesen Gründen wählte ich für die ersten Versuche das gemäß Gl. 14 leicht zugängliche kristalline 17[32].

$$2\,R_2Al\text{-}H + 2\,N{\equiv}C\text{-}C_6H_5 \xrightarrow[T<20°C]{\text{Hexan}} (R_2AlN{=}CHPh)_2 \qquad (14)$$

17

R = C_2H_5 ≙ 17a R = i-C_4H_9 ≙ 17b

Verbindungen dieser Art sind im Gegensatz zu den rein organischen Schiffbasen über einen Al-N-Vierring assoziiert[33].



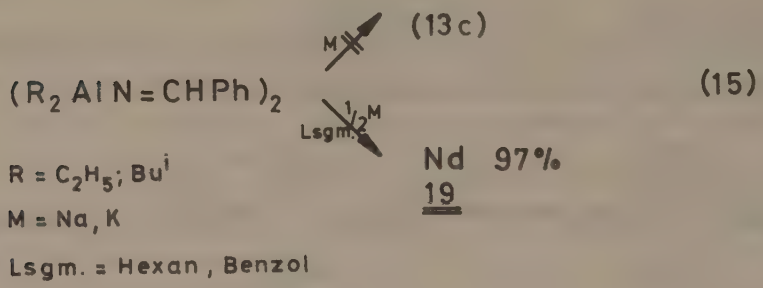
(14a)

Es ist zu erwarten, daß 17 als Folge der Assoziation durch die mesomeren Grenzzustände A⟷B eine im Vergleich zu den Schiffbasen erhöhte Reaktivität zeigt. Um diese mögliche Reaktivitätssteigerung durch eine Entassoziierung mit starken n-Donorlösungsmitteln nicht aufzuheben, wählte ich zunächst ein unpolares Lösungsmittel.

3.1. Reaktion in unpolaren Lösungsmitteln

Versetzt man eine Lösung von 17 mit frischgeschnittenen Stücken Lithium, so erfolgt auch nach 10 Tagen bei 20°C keine Reaktion. Dagegen wird Natrium oder Kalium "aufgelöst". Die blanken

Oberflächen werden innerhalb weniger Minuten nach der Zugabe dunkelrot gefärbt. Nach einiger Zeit scheidet sich ein Niederschlag [Nd] (Natrium → gelb; Kalium → orange) ab. Je nach Dispersionsgrad des Metalls und der Rührgeschwindigkeit erhält man so innerhalb von 48-110 h eine vollständige Umsetzung. Aluminiumabscheidung im Sinne von Gl. 13c ist dabei nicht festzustellen. Kalium reagiert ca. 1,5-mal schneller als Natrium.



Hervorzuheben ist, daß 17 nur ein ½ Äquivalent Alkalimetall (Na, K) aufnimmt. Durch die Änderung des Lösungsmittels (Hexan → Benzol) wird die Reaktionszeit nochmals um ca. die Hälfte verkürzt, ohne daß Aluminiumabscheidung eintritt.

Tabelle 6: Reaktivität nach Gl. 15

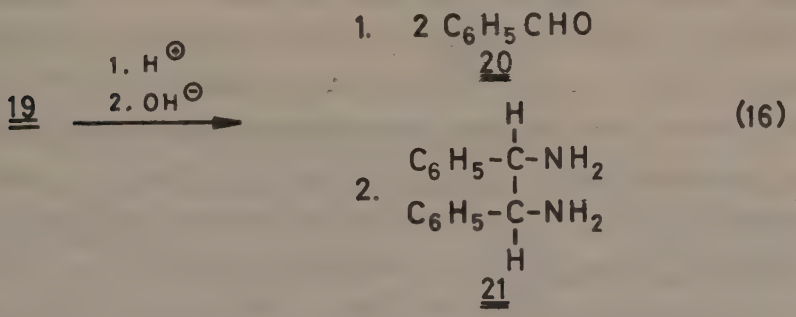
	Li	Na	K
Hexan	-	+	+
Benzol	-	+	+

Relative RK-Geschwindigkeit für Gl. 15

K > Na ; Benzol > Hexan

Hier (Tab. 6) zeigt sich deutlich, daß in unpolaren Lösungsmitteln ganz offensichtlich die Reaktivität der Alkalimetalle, wie zu erwarten (vgl. S. 2), umgekehrt proportional zum Ionisierungspotential verläuft (Tab. 1).

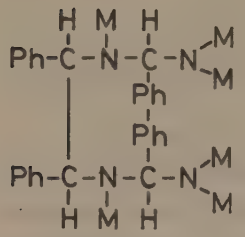
Der Niederschlag 19 wurde zur Charakterisierung der organischen Produkte hydrolysiert. Aus der sauren Phase wurde Benzaldehyd (20), das Hydrolyseprodukt der Ausgangsverbindung 17, isoliert. In der alkalischen Phase hingegen fand ich 1.2-Diphenyläthylendiamin (21) (Gl. 16). Das molare Verhältnis von 20 zu 21 beträgt 2:1.



(16)

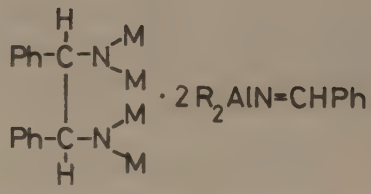
Die Entstehung von 21 beweist, daß es grundsätzlich möglich ist, 17 gemäß Gl. 13b im Sinne einer C-C-Verknüpfung umzusetzen. Das Auftreten von Benzaldehyd 20 deutet darauf hin, daß in 19 nicht umgesetzte Ausgangsverbindung neben C-C-verknüpftem Reaktionsprodukt im Verhältnis 2:1 vorliegt. Dies steht im Einklang mit der umgesetzten Menge Alkalimetall (½ Äquivalent).

Aus den erhaltenen Hydrolyseprodukten lassen sich für 19 zwei mögliche Strukturen 22 und 23 diskutieren:



22

M = AlR_2, Na, K



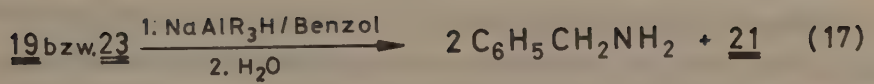
23

Das IR-Spektrum stützt die für 23 vorgeschlagene Struktur. Interessant ist dabei das Auftreten einer im Vergleich zur Ausgangsverbindung 17 (1673 K) langwellig verschobenen C=N-Valenzschwingungsbande (1640 K). Die Verschiebung deutet darauf hin, daß offenbar eine Komplexbildung zwischen dem C-C-Verknüpfungsprodukt 15 und der Ausgangsverbindung 17 zu 23 vorliegt. Metallamide vom Typ R_2N-M (M = Metall) sind infolge der Polarisierung $R_2\overset{\delta-}{N}\text{-}\overset{\delta+}{M}$ gute n-Donatoren[34]. Dies trifft mit Sicherheit auch für 15 zu, so daß das 1.2-Tetrametallamid in der Lage ist, die Assoziation des Metallimids 17 aufzuheben und als schwerlösliches 23 auszufällen.

Daß tatsächlich noch eine C=N-Doppelbindung in 19 bzw. 23 vorliegt, konnte ich durch Umsetzung mit $NaAlR_3H$ beweisen. Nach Hydrolyse lassen sich jetzt nicht 20, sondern stattdessen Benzylamin (24) neben 21*) als einzige Reaktionsprodukte im Verhältnis 2:1 isolieren.

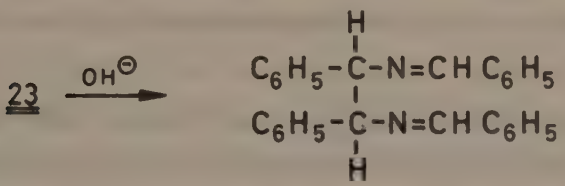
---

*) Fußnote s. S. 19.



$$\underline{19}\ \text{bzw.}\ \underline{23} \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ NaAlR_3H/\text{Benzol}} 2\,C_6H_5CH_2NH_2 + \underline{21} \qquad (17)$$

Die Hydrolyse von 23 im alkalischen Milieu liefert quantitativ das Kondensationsprodukt 25*), das aus dem primären viccinalen Diamin 21 und Benzaldehyd (20) entsteht.



$$\underline{23} \xrightarrow{OH^{\ominus}} \begin{array}{l} C_6H_5-\overset{H}{\overset{|}{C}}-N=CH\,C_6H_5 \\ C_6H_5-\overset{H}{\overset{|}{C}}-N=CH\,C_6H_5 \end{array} \qquad (18)$$

25

3.1.1. Stereochemie des Reaktionsproduktes

Bei der Umsetzung von Verbindungen vom Typ 14 mit Alkalimetallen nach Gl. 13 reagieren die prochiralen C-Atome an der C=N-Gruppe. Im Reaktionsprodukt 15 entstehen somit zwei Asymmetriezentren, die sowohl eine Racemat- als auch eine Mesoform erwarten lassen.

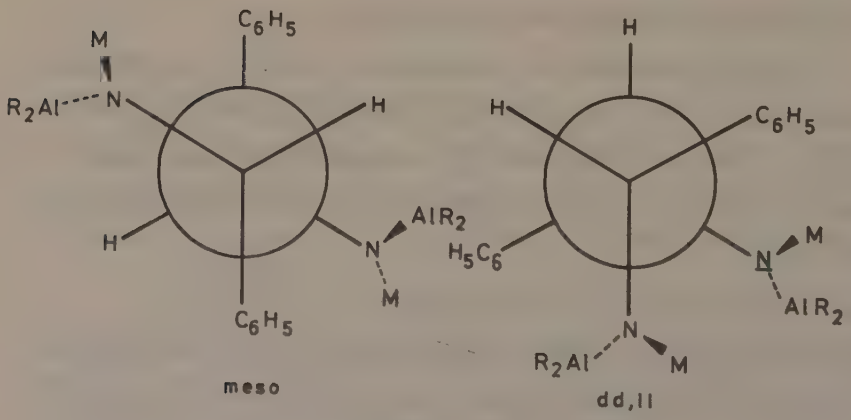
---

*) Die Massenspektren lassen sich nur bedingt zur Strukturermittlung von 21 und 25 heranziehen. Man erhält keine Molekülpeaks m/e = 212 bzw. 394. Typisch ist, daß als Basispeaks n u r m/e = MG / 2 auftreten. Die Verbindungen 21 und 25 zerfallen leicht an der C-C-Verknüpfungsstelle.

Interessanterweise weicht das Diastereomerenverhältnis im Reaktionsprodukt 15 a,b entscheidend von dem bisher bei analogen Umsetzungen einfacher Schiffbasen[18,19] gefundenen ab. Bei Benzalanilin z.B. konnte gezeigt werden, daß nach kurzer Reaktionsdauer das dl/meso-Verhältnis bei etwa 1:1 liegt. In Abhängigkeit von der Zeit verschob sich dieses Verhältnis immer mehr zum offenbar thermodynamisch stabileren dl-Produkt (vgl. Gl. 6)[35].

Im von mir untersuchten Fall der Verbindungen vom Typ 17 wird dagegen über den gesamten Reaktionsverlauf n u r das meso-Produkt gebildet. Auch das Kondensationsprodukt 25 liegt nur in der meso-Form vor.

Eine mögliche Erklärung für das alleinige Auftreten der meso-Form läßt sich mit Hilfe der Newman-Projektion finden:



Newmann - Proj.

In den oben gezeigten Konformationen der beiden Diastereomeren stehen die Phenylgruppen in trans-Stellung zueinander, während sich die sterisch ebenfalls relevanten R_2AlN-M-Gruppen in der dl-Form relativ nahe kommen und nur in der meso-Form nicht gegenseitig behindern. D.h., die meso-Form sollte die bevorzugte Anordnung sein.

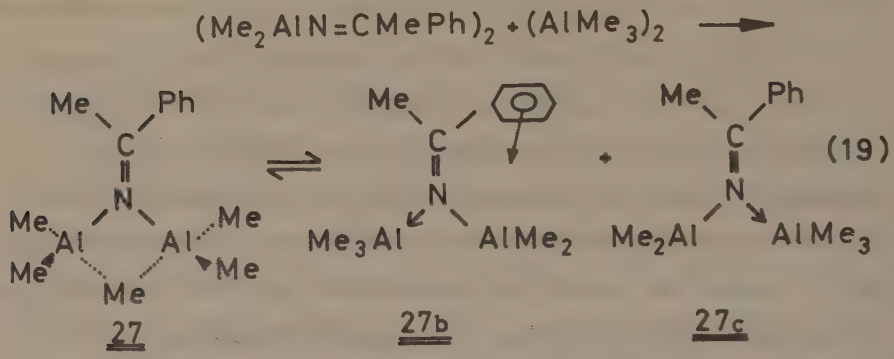
Ein weiteres Argument für die Bevorzugung der zur meso-Form führenden Konformation im Übergangszustand ergibt sich aus der Assoziation von 17. Die Reaktion mit dem Metall erfolgt aus dem Dimeren. Dabei kann man davon ausgehen, daß bei der Reaktion nur eine C=N-Gruppe des Dimeren mit dem Metall in Wechselwirkung tritt, während das zweite noch assoziierte $R_2AlN=CHR'$-Molekül praktisch als Substituent wirkt, d.h. die R_2AlNM-Gruppen sind sterisch noch wesentlich anspruchsvoller und lenken somit verstärkt zur meso-Form hin. (Vgl. hingegen die monomer vorliegende $Me_3SiN=CHPh$-Verbindung in Kap. 7.2, S. 79.)

3.1.2. Reaktion unter Zusatz von Lewissäuren

Wie in Kap. 3.1 ausgeführt, erhält man bei Umsetzung von 17 mit Natrium bzw. Kalium quantitativ 23, das aus 2 Mol 17 und 1 Mol 15 besteht. In 23 fungiert 15 offenbar als Donator und 17 als Akzeptor.

Nach dem Prinzip der harten und weichen Säuren bzw. Basen sollte es daher möglich sein, die zu 23 führende Komplexbildung des C-C-Verknüpfungsproduktes 15 mit der Ausgangsverbindung 17 durch Zusatz von Lewissäuren zu unterdrücken. Unter Ausnutzung dieses Prinzips sollte jetzt eine 1:1-Reaktion von Alkalimetall mit 17 möglich werden.

Der hier geforderten Wechselwirkung entspricht ein bekanntes[36] Addukt zwischen Aluminiumtrimethyl und einem Dimethylaluminiumketimin (27).



Auch Verbindungen vom Typ 26 liegen wie 17 als Dimere vor[33]. Bei Umsetzung (Gl. 19) von 26 mit Aluminiumtrimethyl wird diese Assoziation aufgehoben und führt zu Bildung von 27.

P.S. Matteson[36] konnte zeigen, daß bei ca. 40°C nur die Hälfte der Methylgruppen zwischen den Aluminiumatomen ausgetauscht wird. Bei etwas höherer Temperatur (T > 40°C) finden hingegen diese Austauschvorgänge zwischen allen Methylgruppen statt. Er folgerte daraus, daß die Energie von 27b im Vergleich zu 27c niedriger liegen sollte und damit 27b begünstigt ist, wobei die Phenylgruppe als π-Donor wirkt.*)

---

*) Die von den Autoren [36] vorgeschlagene Wechselwirkung π-Phenyl → $AlMe_2$ ist wegen des zu großen Abstands Phenyl - Al wenig wahrscheinlich.

Grundsätzlich ähnlich sollte sich auch die hier vorliegende Al-Verbindung verhalten, denn, wie ich feststellte, zeigt die 1:1-Mischung von 17 mit AlR_3 ($R=C_2H_5$) im IR-Spektrum eine langwellig verschobene C=N-Valenzschwingungsbande (1637 K → 1630 K). Diese Verschiebung kann auf eine erhöhte Elektronenaffinität (Erniedrigung des LUMO) hinweisen und damit die Umsetzung mit Alkalimetall erleichtern. Andererseits muß beachtet werden, daß das eingesetzte AlR_3 seinerseits mit dem Alkalimetall gemäß Gl. 10 zu einer Al-Abscheidung führen kann.

Versetzt man eine Lösung von $R_2AlN=CHPh$ und R_3Al ($R = C_2H_5$, Verhältnis 1:1) in Hexan mit Kalium Gl. 20, so erfolgt rasche Auflösung des Metalls. Eine intensive Farbänderung an der Metalloberfläche (vgl. S. 15,16) wird hier jedoch wegen der schnellen Dunkelfärbung der Reaktionslösung nicht beobachtet.

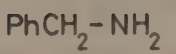
$$17 \cdot AlR_3 \xrightarrow[2.\,Hydrol.]{1.\,K} 24 + 21 + 28 + 29 \quad (s.\,Tab.8) \qquad (20)$$

Charakteristisch ist:

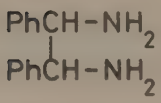
a) Die Reaktion verläuft viel schneller als ohne Zusatz von AlR_3.
b) Auch hier wird kein Aluminium abgeschieden.
c) Es entsteht kein Niederschlag 19 (vgl. S. 16).
d) Kalium und 17 reagieren im Verhältnis 1:1, ohne R_3Al dagegen 0,5:1 (s. S. 16).

Die Reaktionsprodukte (Gl.20) wurden nach der Hydrolyse bestimmt. In der sauren Phase ließen sich nur noch Spuren von Benzaldehyd nach-

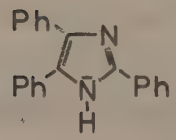
weisen. Das bedeutet, daß hier 17 praktisch quantitativ umgesetzt wird und somit eine Reaktion gemäß Gl. 15a ausgeschlossen ist. Überraschenderweise fand ich in der alkalischen Phase aber nicht nur das erwartete C-C-Verknüpfungsprodukt 21, sondern darüber hinaus noch drei weitere Verbindungen 24, 28 und 29 in unterschiedlichen Mengen (s. Tab. 8), von denen die Heterocyclen offenbar durch Folgereaktion von 15 mit 17 entstanden sind (vgl. Kap. 3.6.2).



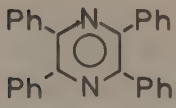
Benzylamin 24



1,2 Diphenyläthylendiamin 21



2,4,5 Triphenylimidazol 28



2,3,5,6 Tetraphenylpyrazin 29

Das überraschende Auftreten dieser neuen Produkte muß auf den Zusatz der relativ starken Lewissäure $Al(C_2H_5)_3$ zurückgeführt werden. Es wurde deshalb mit einer schwächeren Lewissäure ein analoger Versuch durchgeführt.

$$\underline{17} + Et_2AlNMe_2 \xrightarrow[2.\ Hydrol]{1.\ K/Hexan} \underline{24} + \underline{21} + \underline{28} + \underline{29} \qquad (21)$$

Ich wählte hierfür ein Aluminiumamid $(R_2AlNR_2)_2$ 30, bei dem der +I-Effekt der N-Alkylgruppen sowie der +M-Effekt des N-Atoms eine Abschwächung des Lewissäurecharakters zur Folge haben sollten.

Ich stellte jedoch fest, daß weder im Reaktionsverhalten noch bei den Reaktionsprodukten eine wesentliche Änderung eintrat. Weitere Versuche mit verschieden stark abgestuften Lewissäuren wurden deshalb nicht durchgeführt.

3.1.3. Reaktion unter Zusatz von Lewisbasen

Analog dem in Kap. 3.1.2 dargestellten Grundgedanken versuchte ich jetzt, durch Zusatz einer stark basischen Komponente die zu 23 führende Komplexbildung zu unterdrücken. Das Ziel war es, den Akzeptorteil 17 durch eine starke Base so zu blockieren, daß möglicherweise eine Reaktion mit K / 17 = 1 / 1 eintritt.

Geeignet erschien mir hierfür KF, da es gegenüber R_3Al ein starker Komplexbildner ist ($K^{\oplus}$ = großes Kation, $F^{\ominus}$ = kleines Anion)[34]. Auch mit 30 ist eine Komplexbildung möglich[37]. Ich stellte jedoch fest, daß sich 17 mit KF nicht umsetzen läßt.

$$AlR_3 + KF \longrightarrow KAlR_3F$$

$$\underset{\underline{30}}{R_2AlNR'_2} + KF \longrightarrow \text{Lösung} \xrightarrow{4h} K^{\oplus}[R_2FAlNR'_2]^{\ominus}\downarrow$$

$$\underset{\underline{17}}{R_2AlN{=}CHPh} + KF \not\longrightarrow$$

Erst die stark basischen Alkalialkoholate, wie z.B. NaOMe, KOMe und KOBu[1], reagieren mit 17 im gewünschten Sinne (Gl. 22), denn bei Zugabe von 17 löste sich das sonst schwerlösliche Alkoholat in einer exothermen Reaktion rasch auf. Für die angestrebte Komplexbildung spricht auch die Verschiebung der C=N-Valenzschwingung von 1637 K → nach 1645 K.

Tabelle 7: Einfluß komplexbildender Gruppen auf die C=N-Valenzschwingung von 17a

	$\nu_{C=N}$ [K]
$Et_2AlN{=}CHPh$	1637
$Et_5Al_2N{=}CHPh$	1630
$NaOMeEt_2AlN{=}CHPh$	1645
$NaAlEt_3N{=}CHPh$	1615[39]

Dies läßt im Gegensatz zu dem auf S. 23 Gesagten auf eine höhere Elektronendichte in der C=N-Gruppe durch die stärkere "Aufladung" des Al schließen. Als Folge der Komplexierung ist eine Assoziation[38] über die n-Elektronen am Stickstoff gemäß A↔B S. 15 nicht mehr möglich.

In Übereinstimmung hiermit stellte ich tatsächlich auch eine deutliche Reaktionshemmung (ca. dreifach) bei Umsatz von 31 mit Alkalimetall nach Gl. 22 fest.

$$\underline{\underline{17}} + MOR' \longrightarrow M^{\oplus}[R_2R'OAlN{=}CHPh]^{\ominus} \xrightarrow[\text{Hexan}]{+M} \underline{\underline{31}} \quad \text{Tab. 8}$$

M = Na, K
R' = CH_3, Bu^t (22)

Auch hier konnte ich, wie bei den Reaktionen nach Gl. 19,21, einen 1:1-Umsatz von K mit 31 erreichen und so dem Ziel einer vollständigen Abreaktion gemäß Gleichung 15b näherkommen. Nach der hydrolytischen Aufarbeitung wurden wiederum außer dem gewünschten C-C-Verknüpfungsprodukt 21 noch 24, 28 und 29 gefunden. Die quantitative Bestimmung der Verteilung zeigte keine wesentliche Änderung im Vergleich zum Versuch von S. 23 (Tab. 8). Es stellte sich nun die Frage, ob bei Änderung des komplexbildenden Liganden am Aluminium (z.B. $CH_3O^{\ominus} \rightarrow C_2H_5^{\ominus}$) ein Einfluß auf die Reaktivität gegenüber Kalium möglich ist. So setzte ich das von A. Korff[39] gemäß Gl. 23 dargestellte quartäre Al-Imid ein.

$$NaH + AlEt_3 \longrightarrow NaAlEt_3H \xrightarrow{R'C=N} NaAlEt_3N{=}CHR' \quad (23)$$

R' ≙ Ph, Cyclohexyl

Wegen der Schwerlöslichkeit des Komplexes in Hexan wurde die Umsetzung nur in Benzol durchgeführt.

Sowohl in der Reaktivität als auch in der Produktverteilung zeigte sich keine wesentliche Änderung.

$$X + K \xrightarrow{\text{Hydrolyse}} \underline{\underline{24}} + \underline{\underline{21}} + \underline{\underline{28}} + \underline{\underline{29}} \qquad (22a)$$

(X = vgl. Tab. 8)

Tabelle 8: Produktverteilung bei den Reaktionen nach Gl. 20, 22a

	24 +)	21 +)	28 +)	29 +)
$NaOMeEt_2AlN{=}CHPh$	25	30	3,1	12,5
$NaAlEt_3N{=}CHPh$	23,5	32,5	2,5	11,5
$Et_5Al_2N{=}CHPh$	23	38	4	15
$Et_2AlN{=}CHPh$ + Et_2AlNEt_2	24	42	1	1,5

+) Angaben in Fl.-% (GC) bezogen auf umgesetztes Metall

Es sei noch angefügt, daß bei Umsatz eines quartären Komplexes, z.B. $NaAlR_3N{=}CHPh$, der Natrium als Kation enthält, mit Kalium intermediär ein Metall-Metall-Austausch stattfindet. Dabei ist dieser Na → K-Austausch offensichtlich schneller als die Umsetzung des zugefügten Kaliums mit der C=N-Bindung, denn man kann beobachten, daß das Kalium in kurzer Zeit als Folge der Legierung mit Na weich und teilweise flüssig wird.

Analytisch lassen sich dann in Abhängigkeit von der Reaktionszeit zunehmende Mengen Natrium neben eingesetztem Kalium als Metall nachweisen.

3.2. Reaktion in abgestuft polaren Lösungsmitteln

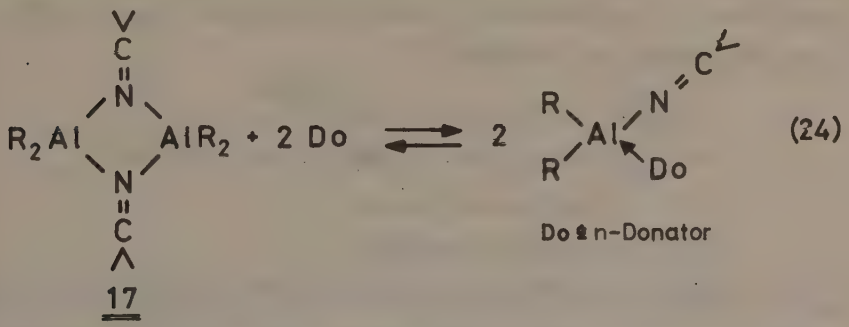
Nachdem ich zeigen konnte, daß 17 genügend Elektronenaffinität besitzt, um mit Alkalimetallen gemäß Gl. 13 zu reagieren, war es das Ziel meiner weiteren Untersuchungen, die Umsetzung von 17

mit Alkalimetallen durch Variation der äußeren Reaktionsparameter zu beeinflussen, um schließlich zu einem präparativ einheitlichen Reaktionsprodukt zu gelangen.

Die bisher geschilderten Umsetzungen waren ausschließlich in Kohlenwasserstoffen durchgeführt worden. Durch den Einsatz polarerer Lösungsmittel hoffte ich eine Änderung des Produktspektrums zu erreichen.

3.2.1. Assoziationsgrad in n-Donator-Lösungsmitteln

17 liegt in KW als Dimeres vor. Zu klären war, ob n-Donator-Lösungsmittel die Assoziation aufheben können.



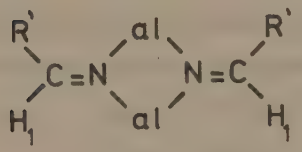
(24)

17

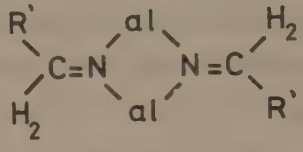
Für $(AlR_3)_2$ liegt laut Abschätzungen die Solvatationsenergie mit THF bei 14 [Kcal/Mol][40]. Dabei wird eine Akzeptor-Donator-Verbindung THF → R_3Al gebildet, die sich auch durch Destillation nicht mehr aufheben läßt.

Ich versuchte, mit Hilfe der NMR zu klären, ob bei Zugabe von THF eine Entassoziierung eintritt. Es zeigte sich, daß sich im ^{1}H-NMR-Spektrum von 17 bei Zusatz von D'-THF (1:1) die Signale nicht verschieben, was andernfalls auf eine Entassoziierung schließen ließe. Diese Feststellung gilt sowohl bei 14b als auch 17.

Eine temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Messung von 14b ($R' = CH_3$, $R = Et_2$) ohne Lösungsmittel zeigt, daß die Signale von H_1 (syn) und H_2 (anti) erst bei ca. 100°C verschmelzen.



„syn-"



„anti-"

Aus dieser Koaleszenztemperatur und dem Linienabstand, unter Voraussetzung des ungekoppelten AB-Falles, läßt sich die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* abschätzen[41]:

$$\Delta G^*_{Tc} = 4.57\ Tc\ (9.97 + \log \frac{Tc}{\nu})$$

ΔG^*_{Tc} = freie Aktivierungsenthalpie [Kcal/Mol]

Tc = Koaleszenztemperatur [°K]

$\Delta\nu$ = Linienabstand [Hz]

Bei Tc = 373°K und $\Delta\nu$ = 12 Hz ergibt sich ΔG^* [373°K] = 19 [Kcal/Mol]

Bekannt sind ΔG^*-Werte ähnlicher Größe bei C=N-Systemen, die N-phenylsubstituiert sind (Tab. 9).+) Bei der Koaleszenztemperatur wird eine Rotation um die C-N-Achse diskutiert[42]. Welchen Einfluß eine N-Phenylsubstitution hat, zeigt der ΔG^*-Unterschied zwischen 32 und 33. Einen etwas kleineren Wert für ΔG^* als bei 32, 33 und als es nach

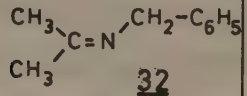
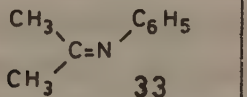
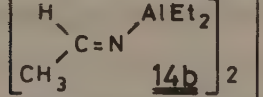
$$\Delta E = E_{C=N} - E_{C-N} = 147 - 73 = 74\ [Kcal/Mol]^{44)}$$

zu erwarten wäre, fand ich bei 14b. Die für 14b gefundene leichtere

---

+) Tabelle 9 s. nächste Seite.

Tabelle 9: Aktivierungsenthalpie für die Umwandlung der Syn- und Anti-Methylgruppen

	$T_{Koaleszenz}$ [°C]	ΔG^{*} [Kcal/Mol]
 **32**	>170°	>23[43]
 **33**	126°	20.3[42]
 **14b** $]_2$	100°	19

Syn-Anti-Isomerisierung wird durch die mesomere Grenzform B (14a), s. S. 15 verständlich.

Aus den hier angeführten Beispielen, Vergleich der Solvatationsenthalpie von AlR_3 (R = n-Alkyl) in THF und der von mir gemessenen Syn-Anti-Aktivierungsenthalpie von 14b, ergibt sich, daß durch THF offensichtlich keine Entassoziierung erfolgt. Bei der Reaktion von Alkalimetallen mit 17 wird der wesentliche Einfluß des Lösungsmittels zum Ablauf der Reaktion offenbar in einer Stabilisierung des alkaliorganischen Reaktionsproduktes liegen.

M. Szwarc[45] konnte eindeutig den starken Einfluß der Lö-

sungsmittelpolarität auf Reaktionen, bei denen Radikalanionen eine Rolle spielen, nachweisen. Er fand, daß z.B. Diphenylacetylen im relativ schwach polaren THF bei Umsetzung mit Alkalimetallen ein Radikalmonoanion erzeugt, das innerhalb weniger Sekunden unter Dimerisation abreagiert. Im Falle des stark polaren HMPT dagegen ist das Radikalmonoanion für Stunden stabil und damit im ESR nachweisbar. Eine Dimerisation ist nicht festzustellen (s. Gl. 4).

Aufgrund solcher Lösungsmitteleinflüsse konnte man erwarten, daß anders als in KW das Reaktionsprodukt 19 in polaren Lösungsmitteln nicht ausfällt, da n-Donator-Lösungsmittel ein ausgezeichnetes Lösevermögen[46] für ionische Verbindungen zeigen. Damit sollte eine vollständige Umsetzung von 17 zu dem gewünschten C-C-Verknüpfungsprodukt möglich sein.

Tabelle 10: Produktverteilung in Abhängigkeit vom Lösungsmittel (bezogen auf Kaliumumsatz)

Lsm.	24 Fl [%]	21 Fl [%]	28 Fl [%]	29 Fl [%]
DÄÄ	21	17	9	18
THF	18	37	10	9
DMA	38	10	8	8
TMÄD	32	16	12	9

$Et_2AlN{=}CHPh + K \xrightarrow[RT]{Lsm.}$

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden in Tab. 10 nach steigendem Solvatationsvermögen geordnet. Als Maß diente dabei eine Größe (E_t = Transitionsenergie), die aus Verschiebungen von langwelligen Absorptionsbanden von N-Phenolpyridiniumbetainen gewonnen wurde (Dimroth[47]).

Die Werte aus Tab. 10 lassen erkennen:

a) Bei Verwendung von n-Donator-Lösungsmitteln treten neben dem C-C-Verknüpfungsprodukt 21 weitere, z.T. Folgeprodukte 28, 29 auf.

b) Drastische Effekte zur Steuerung der Reaktionsprodukte lassen sich mit solchen Lösungsmitteln nicht erzielen.

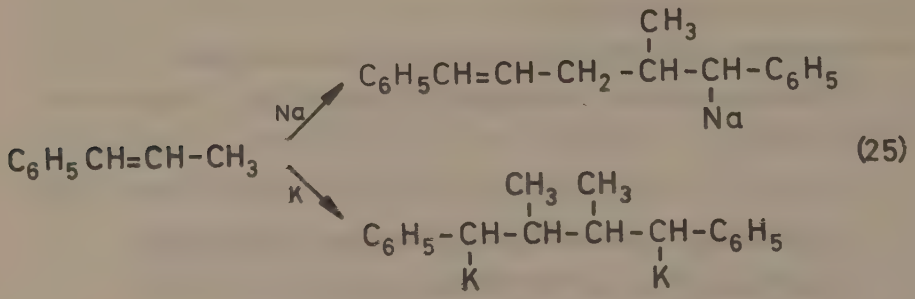
c) Für die C-C-Verknüpfung ist THF offensichtlich das geeignetste Lösungsmittel. In der Summe ergibt sich dabei ca. 60% C-C-Verknüpfung (mit Berücksichtigung des Anteils von 28, 29).

d) In Abhängigkeit von der Polarität erfolgt eine deutliche Verschiebung zum Benzylamin 24, das entweder durch Hydridübertragung (vgl. Kap. 3.6.2) oder als Hydrolyseprodukt eines 1.2-Dimetalladditionsproduktes 16 (s. Kap. 3.6.1) entstanden sein kann.

An dieser Stelle sei bereits hervorgehoben, daß es mir gelang, die Reaktion 17 + K → zur ausschließlichen Bildung des 1.2-Dimetalladditionsproduktes 16 zu lenken (s. Kap. 3.5).

3.3. Einfluß verschieden elektropositiver Metalle auf die Produktausbeute

Bei Umsetzung von Alkalimetallen mit organischen Verbindungen kann das Metall einen entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsweg ausüben. So reagiert Na mit 1-Phenylpropen überwiegend im Sinne einer Metallierung mit nachfolgender Addition, während K über eine reduktive Dimerisierung vornehmlich zu 2.3-Dimethyl-1.4-Diphenylbutan führt[48].



(25)

Ich habe nun versucht, einen Einfluß von Metallen verschiedensten Reduktionspotentials auf die Reaktion nach Gl. 15 festzustellen (Tab. 11).

Die Alkalimetalle zeigen keinen signifikanten Trend in Richtung auf ein Produkt. Lediglich bei Einsatz der K/Na-Legierung ist ein verstärktes Auftreten von 24 zu beobachten. Vermutlich wird hier wegen des veränderten Aggregatzustandes (flüssig) und der daraus resultierenden hohen Reaktivität eine Verschiebung auf das Dimetallierungsprodukt 16 (vgl. Kap. 3.6) möglich.

Deutlich abweichend davon sind die mit Magnesium erhaltenen Ergebnisse. Während sich mit Mg-Spänen (auch aktiviert mit J_2) nach

Tabelle 11: Produktverteilung in Abhängigkeit vom Metall (bezogen auf Metallumsatz)

$PhCH{=}NAlEt_2 + Metall \xrightarrow[RT]{THF}$ **24** **21** **28** **29**

	Metall	24 Fl[%]	21 Fl[%]	28 Fl[%]	29 Fl[%]
a	Li	20	18	14	11
b	Na	8	16	19	21
c	K	18	37	10	8
d	K/Na	32	14	10	11
e	Mg	kein Umsatz			
f	$Mg\,/\,MgBr_2$	12	51	3	11
g	$Mg_A/MgBr_2$	28	31	4	12
h	Al	kein Umsatz			
i	$Al\,/\,AlBr_3$	kein Umsatz			

6 Wochen noch kein Umsatz erkennen läßt, gelingt mit einer $Mg/MgBr_2$- oder auch Mg/MgJ_2-Mischung innerhalb von 14 Tagen ein vollständiger Umsatz. Diese "Aktivierung" ist möglicherweise auf die Bildung von feinverteiltem $Mg^{I}Br$ bzw. $Mg^{I}J$ [49] zurückzuführen. Wie die geringen Ausbeuten an 28, 29 beweisen, ist die Weiterreaktion der primär gebildeten N-mg-Bindung an die C=N-Gruppe in 17a stark unterdrückt[50].

Den so erreichten hohen Ausbeuten an 21 steht jedoch die lange Reaktionszeit gegenüber. Durch Einsatz von feinstverteiltem Mg_A [51] ließ sich die Reaktionszeit auf ca. 1/10 verkürzen.

$$MgBr_2 + 2\ K \xrightarrow[60^{\circ}C]{THF} Mg_A + 2\ KBr$$

Das nach dieser Methode dargestellte Mg_A ist jedem nach anderen Aktivierungsmethoden gewonnenen überlegen[51]. Das zeigt z.B. die Umsetzung mit Chlorbenzol:

$$Mg + C_6H_5Cl \not\longrightarrow$$

$$Mg_A + C_6H_5Cl \longrightarrow C_6H_5MgCl \quad 62\%\ ;\ 90\ min \qquad (26)$$

Der Einsatz von Mg_A (Tab. 11, g) mit seiner erhöhten Reaktivität führt allerdings zu einer Zunahme an nicht erwünschtem 24, was gleichzeitig auf einen höheren Anteil an Dimetallprodukt 16 hinweist. Mg_A zeigt damit Eigenschaften eines Metalls höherer Elektropositivität mit dem Unterschied, daß wegen der schwach polaren N-mg-Bindung Folgereaktionen, die zu 28, 29 führen, nur noch in untergeordnetem Maße ablaufen.

3.4. Homogene Elektronenübertragung

In den bisherigen Versuchen wurde das Metall stets in fester Form eingesetzt. Bei dieser heterogenen Reaktionsführung traten als Folgeprodukte (s. Kap. 3.6) 28, 29 auf. Mögliche Vorstufen dazu sind 15 und 17; nach dieser Vorstellung sollte es möglich sein, die Bildung von 28, 29 zu unterdrücken, wenn es gelingt, die jeweils zugeführte Ausgangsverbindung 17 durch eine homogene (schneller als heterogene) Elektronenübertragung zur Reaktion zu bringen und so der Reaktion mit 15 zu entziehen:

Vorher: $(17)_2 \xrightarrow{+\text{ M fest}} 15 + 17 \xrightarrow{\text{Hydrol.}} 24, 21, 28, 29$

Angestrebt: $(M)_{\text{homogen}} \xrightarrow{+\ 17} 15 \xrightarrow{\text{Hydrol.}} 21$

Als homogene Elektronenspeicher und -überträger sind die farbigen Alkalimetall / Aromaten-Addukte[52] bekannt. Gibt man z.B. Tetraphenyläthylen in eine Lösung von Naphthalin / Natrium / THF, so verschwindet augenblicklich dessen grüne Farbe und macht einer roten Platz[53].

$$\text{Na}\cdot\text{Naphthalin} \xrightarrow{Ph_2C{=}CPh_2} \text{Na}\cdot Ph_2C{=}CPh_2 + \text{Naphthalin} \quad (27)$$

Zur Überprüfung dieser Vorstellung setzte ich sowohl Naphthalin als auch Anthracen jeweils in äquivalenter Menge zur homogenen Elektronenübertragung ein.

$$E_{1/2}\ (C_{10}H_8) = -2.5\ [V]^{9)}$$

$$E_{1/2}\ (17a) = -2.19\ [V]$$

$$E_{1/2}\ (C_{14}H_{10}) = -2.0\ [V]^{9)}$$

Ich stellte fest, daß in beiden Fällen die Umsetzung sehr schnell abläuft. Bei Zugabe von 17 zu den farbigen Lösungen von $C_{10}H_8^{\ominus}$ (grün) bzw. $C_{14}H_{10}^{\ominus}$ (blau) ist unmittelbar eine Entfärbung zu beobachten. Daraus kann man schließen, daß offensichtlich die Aromaten als Elektronenüberträger im gewünschten Sinne wirken, obwohl das $E_{1/2}$ von Anthracen dazu nicht ausreichend erscheint.

Tabelle 12: Produktverteilung bei homogener Elektronenübertragung

	24 Fl [%]	21 Fl [%]	28 Fl [%]	29 Fl [%]
a	39	9	14	7
b	25	21	18	8
c	22	25	10	14
d	18	37	10	8

$Et_2AlN{-}CHPh$ (17a) zu

a) $[C_{10}H_8 + K]$

b) $[C_{14}H_{10} + K]$

c) $[C_{10}H_8 + K]$ zu 17a

d) ohne Elektronenübertr.

Aus den erhaltenen Reaktionsprodukten geht hervor, daß die angestrebte Verminderung der Ausbeuten an 28, 29, als Folgeprodukte der Reaktion von 17 mit 15, nicht eintritt (Tab.12). Das bedeutet, daß ganz offensichtlich trotz der hohen stationären Konzentration an gelöstem Alkalimetall bei Zugabe von 17 nicht nur eine Umsetzung mit dem gelösten Metall, sondern auch mit 15 erfolgt. Die angestrebte überwiegende Bildung des C-C-Verknüpfungsproduktes 15 wurde nicht erreicht. Stattdessen wird in zunehmendem Maße Benzylamin 24 gebildet. Dies wird besonders bei $C_{10}H_8$ mit seinem hohen Halbstufenpotential deutlich, denn hier wird die Metalladdition zu 16 (Tab. 14, a) bevorzugt. Auch eine umgekehrte Reaktionsführung, Zugabe von $Na \cdot C_{10}H_8$ zu 17, zeigt eine wenig einheitliche Produktbildung (Tab. 12, c).

3.5. Reaktionslenkung zur Metalladdition

Das Ziel der bisher geschilderten Versuche war es, einen möglichst hohen Anteil an C-C-Verknüpfungsprodukt zu erhalten. In weiteren Experimenten versuchte ich, die Reaktion so zu lenken, daß das 1.2-Dimetallierungsprodukt 16 bevorzugt gebildet wird, wobei die Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln, Metallen und homogenen Elektronenüberträgern bereits erkennen ließen, daß eine Verschiebung des Produktspektrums zur Bildung von 16 möglich ist. Dazu ist einmal eine hohe stationäre Konzentration an Metall notwendig, zum andern muß die Metalladdition an 16 schneller als die mögliche Folgeaddition von 16 an 17 ablaufen, da sonst wieder das C-C-Verknüpfungsprodukt 15 entsteht.

$$2\,K + 17 \xrightarrow{\text{schnell}} 16 \xrightarrow{+\,17\ \text{langsam}} 15$$

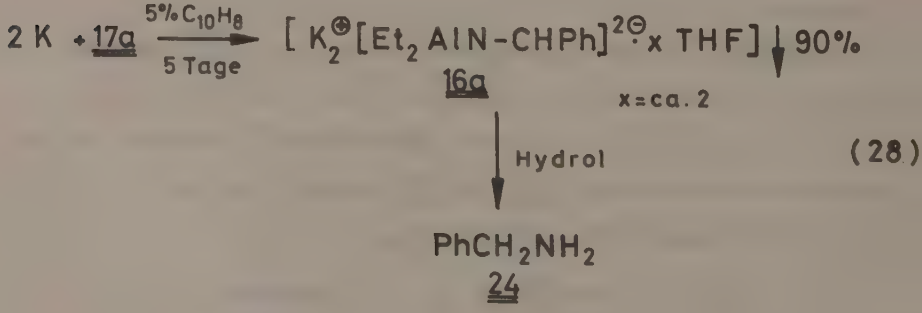
Ich wählte dazu folgende Reaktionsbedingungen:

a) Entsprechend der Stöchiometrie der Reaktion wurden 2 Äquivalente K vorgelegt, um stets Metall im Überschuß anzubieten.

b) Durch Zugabe von ca. 5% Naphthalin wurde erreicht, daß ständig ein Überschuß an "$K_{gelöst}$" neben "K_{fest}" vorlag. Da Naphthalin ein höheres Reduktionspotential als 17 besitzt (vgl. Kap. 8), werden die Elektronen sofort übertragen. Naphthalin wirkt hier als homogener Elektronenüberträger.

c) 17 wird extrem langsam zugeführt.

Unter diesen Reaktionsbedingungen fällt ein grau-brauner, sehr empfindlicher (Luft) Niederschlag 16a aus. Die Analyse ergibt ein Verhältnis von K / Al = 2 : 1. Im Zuge der Hydrolyse läßt sich neben Äthan als weiteres Produkt nur noch Benzylamin (24) nachweisen. Auch bei der Deuterolyse erhält man nur monodeuteriertes Äthan, ein Beweis, daß die Alkylgruppen am Aluminium nicht metalliert wurden.



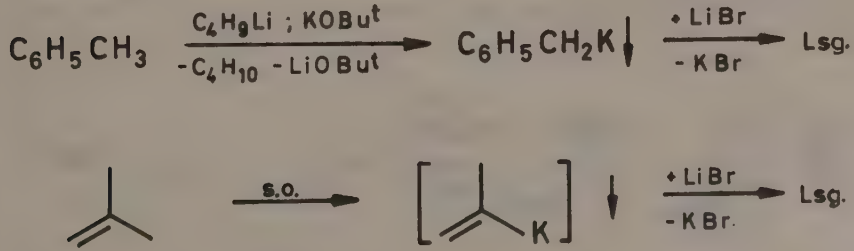
(28)

Unter den vorgegebenen Bedingungen war es mir sofort gelungen, quantitativ das schwerlösliche Metalladditionsprodukt 16a zu erhalten.

Bekannt ist, daß das gelbe Benzylkalium[54] infolge der Polarisierung $Ph\text{-}CH_2\ K^{\oplus}$ schwerlöslich ist. Deshalb wird es verständlich, daß auch hier 16a wegen der drei stark polarisierenden Metallatome (2 am N und 1 an C) als eine extrem schwerlösliche Verbindung anfällt. Aber gerade wegen der drei reaktiven Metallatome war 16a als Ausgangsverbindung für präparative Umsetzungen interessant. Es galt nur, die Schwerlöslichkeit zu überwinden, und zwar möglicherweise durch Ummetallierung.

3.5.1. Transmetallierung K → Li

In Gegenwart von Kalium-t-butanolat vermag n-Butyllithium selbst so schwach acide Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol[54], Propen und 1-Buten[55] zu metallieren. Die hierbei entstehenden Kaliumverbindungen sind wegen des elektropositiven K so stark polar, daß sie als unlösliche Produkte ausfallen. Eine bekannte Methode[54], Verbindungen dieser Art in löslichere Li-Komponenten umzuwandeln, ist die Umsetzung mit LiBr.



Ich versuchte, die vorliegende neuartige Trimetallverbindung 16a auf analogem Weg mit LiBr in eine lösliche Form zu überführen. Es zeigte sich, daß bei Einwirkung von LiBr auf eine Suspension von 16a in Äther (16a : LiBr = 1 : 1) ein K → Li-Austausch stattfindet. Es entsteht eine grüne, lösliche Monolithiumverbindung 16b,

$$\underline{\underline{16a}} \xrightarrow[-KBr]{+LiBr} \underset{\underline{\underline{16b}}\ (\text{gelöst})}{K^{\oplus}Li^{\oplus}\left[Et_2AlN\text{-}CHPh\right]^{2\ominus}} \qquad (29)$$

während KBr als schwerlöslicher Anteil abgetrennt werden kann. Die Transmetallierung wird durch Zusatz einer äquivalenten Menge eines chelatisierenden Lösungsmittels (z.B. TMÄD) beschleunigt. Interessant ist, daß auch bei ca. 10-fachem LiBr-Überschuß nur 1 Äquivalent K gegen 1 Äquivalent Li ausgetauscht wird.

Dabei taucht die Frage auf, ob die Transmetallierung am Kohlenstoff oder am Stickstoff stattgefunden hat. Aus energetischen Gründen ist die Ummetallierung am Benzylkohlenstoff am wahrscheinlichsten. Darauf weist auch die Umsetzung von 16b mit einer äquimolaren Menge an MeJ hin. Es wird in überwiegender Menge LiJ neben wenig KJ abgetrennt.

$$\underline{\underline{16b}} \xrightarrow[-LiJ]{CH_3J} \xrightarrow{\text{Hydrol.}} \underset{\underline{\underline{34}}}{PhCH(CH_3)NH_2} \qquad (30)$$

$$\underline{\underline{16b}} \xrightarrow{a} \xrightarrow[-KJ]{+LiJ} \xrightarrow{\text{Hydrol.}} \underline{\underline{34}}$$

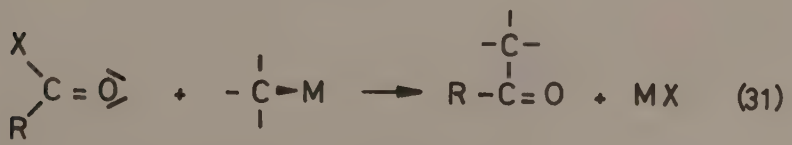
Doch kann dieser Versuch, die Position des Metalls zu bestimmen, nicht zu schlüssigen Aussagen führen, da natürlich auch hier in situ wiederum eine Transmetallierung stattfinden kann (Gl. 30a).

Mit dieser gut löslichen, grünen Li-K-Al-Form 16b hatte ich eine interessante neuartige Verbindung in den Händen, die für die präparative Chemie von Beudetung sein sollte. Durch die drei verschieden reaktiven Stellen im Molekül sollten sukzessive Umsetzungen mit unterschiedlichen Reaktanten möglich sein. Anhand von einigen ausgewählten Versuchen ließ sich diese Annahme bestätigen.

3.5.2. Das Prinzip der "Umpolung"

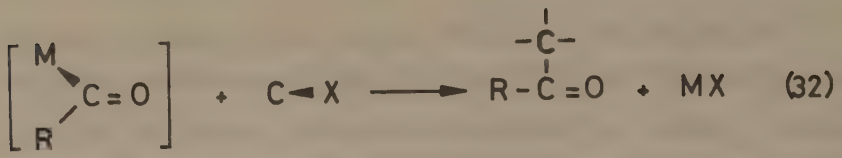
Heteroatome erzeugen an dem benachbarten Kohlenstoff ein bestimmtes Reaktivitätsmuster. Dabei kann man zwei Arten von Heteroatomen unterscheiden. Die einen machen den benachbarten Kohlenstoff nukleophil, die anderen elektrophil, das ergibt sich aus ihrer im Vergleich zum Kohlenstoff unterschiedlichen Elektronegativität und ihrer Fähigkeit, positive Ladungen am Kohlenstoff durch mesomere Einflüsse zu stabilisieren. Eine wichtige Aufgabe der modernen organischen Chemie ist es, Möglichkeiten zur Änderung dieser Reaktionsmuster zu finden.

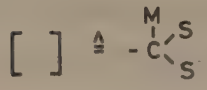
Die "Umpolung" von reaktiven Zentren ist z.B. eingehend von Seebach[56,57] untersucht worden. Acylgruppen reagieren elektrophil.



(31)

Durch Umwandeln der C=O-Gruppierung in ein 1.3-Dithian wird die Carbonylgruppe geschützt.

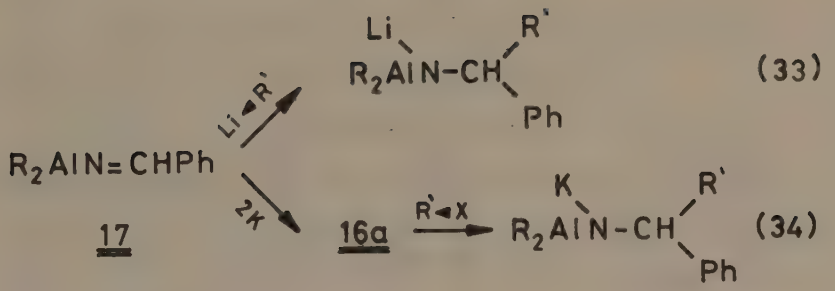




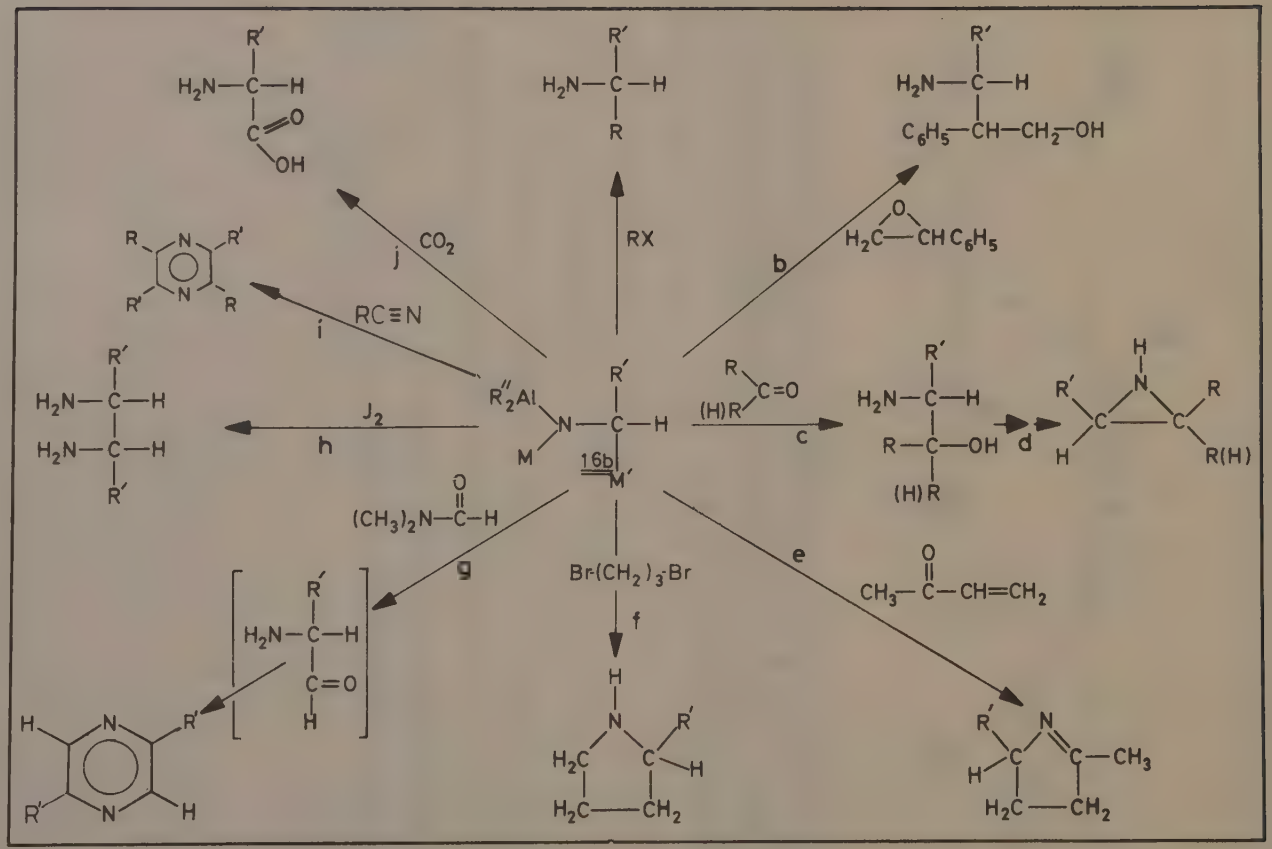
Gleichzeitig erhöht sich die Acidität des α-H, so daß es durch Umsetzung mit PhLi metalliert werden kann. Jetzt fungiert die metallierte "Acylverbindung" nukleophil, wie Umsetzungen mit elektrophilen Partnern zeigen.

3.5.2.1. Reaktionen einer Li-K-Al-Verbindung mit Elektrophilen

In das gleiche Schema läßt sich die vorliegende Verbindung 16b einordnen. 17 reagiert am Kohlenstoff (Nachbarstellung zum Stickstoff) notorisch elektrophil, wie durch Umsetzung mit LiR gezeigt werden kann (Gl. 33), wobei die N-al-Gruppierung dieses Verhalten zusätzlich fördert.



Dagegen reagiert 17 nach der Metalladdition zu 16 am Kohlenstoff nukleophil, wie durch Umsetzung mit verschiedenen Elektrophilen aufgezeigt werden konnte (S. 46).



*) Produkte nach Hydrolyse

3.6. Hinweise zum Mechanismus

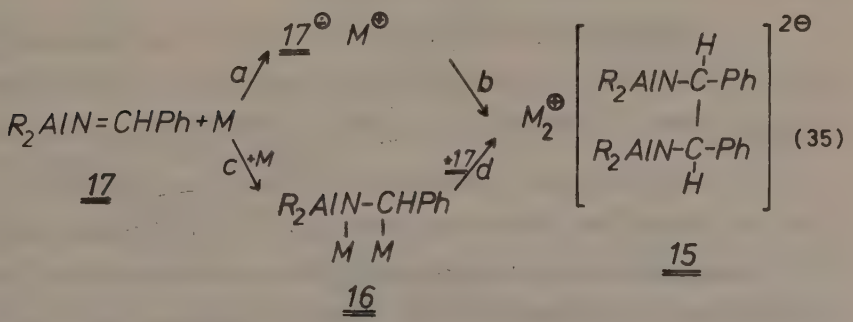
3.6.1. Reaktionswege zur C-C-Verknüpfung

"Über den Mechanismus der dimerisierenden Metalladdition hat eine historische Diskussion stattgefunden."[58]

Es sind zwei Alternativen denkbar (s. Reaktionsschema 35):

a) In der ersten Stufe erfolgt die Anlagerung eines Metallatoms zu einem Radikalanion (Gl. 35a), welches in einem weiteren Schritt dimerisiert (Gl. 35b). (Mechanismus nach Schlenk.)

b) Möglich ist auch die Anlagerung zweier Metallatome (Gl. 35c) an ein π-System unter Bildung einer Dimetallverbindung 16, die dann eine Addition an unveränderte Ausgangsverbindung (Gl. 35d) zu 15 eingeht. (Mechanismus nach K. Ziegler.)



Eine klare Unterscheidung zwischen beiden Reaktionswegen konnte bis heute nicht getroffen werden[59]. Wahrscheinlich hängt der Reak-

tionsweg stark von äußeren Faktoren, wie z.B. Metallangebot, Lösungsmittel, und strukturellen Einflüssen ab[58]. So wird angenommen[60], daß π-Systeme mit stabileren Radikalanionen einfache und solche mit weniger stabilen die dimerisierende Addition eingehen.

Meine Beobachtungen bei 17 sprechen für den von K. Ziegler vorgeschlagenen Mechanismus. Dies zeigt die Isolierung der von ihm postulierten Zwischenstufe 16a bzw. 16b nach Gl. 35c. Auch die Weiterreaktion nach Gl. 35d konnte experimentell abgesichert werden. Setzt man 16b mit Ausgangsverbindung 17 um, so erhält man nach der Hydrolyse das nach Gl. 35 geforderte C-C-Verknüpfungsprodukt 21 neben den bekannten Folgeprodukten.

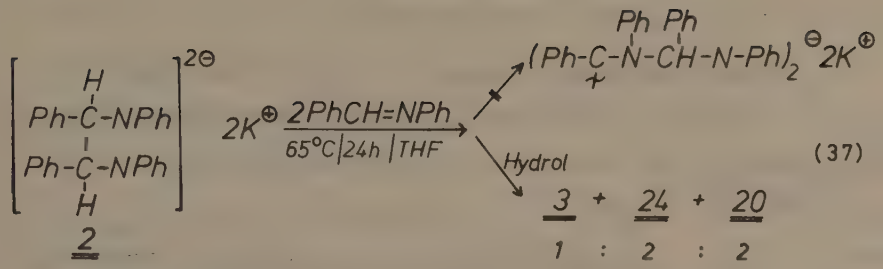
$$16b + 17 \xrightarrow{\text{Hydrol.}} 21 + 24 + 28 + 29 \quad (36)$$

Soviel kann vorläufig über den Mechanismus der C-C-Verknüpfung gesagt werden.

3.6.2. Reaktionsweg zu den Heterocyclen

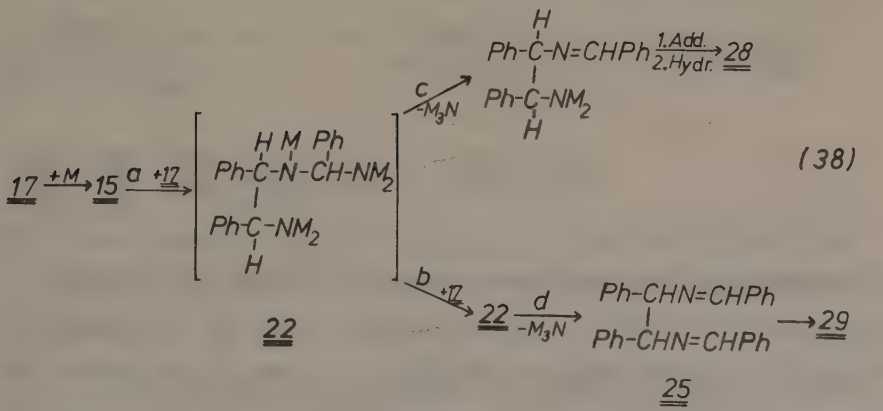
Es bleibt noch die Frage offen, wie die Heterocyclen 28, 29 entstehen, und ob vergleichbare Verbindungen auch bei Reaktionen von N-phenylsubstituierten, Al-freien Schiffbasen auftreten.

Beim Versuch zur Umsetzung von 2 mit Benzalanilin (1) (Gl. 37) konnte ich jedoch nach Hydrolyse nur die Folgeprodukte der Ausgangsverbindungen nachweisen. Eine Addition der N-K- an die C=N-Bindung (1) fand nicht statt. Damit ist gezeigt, daß sich die metallsubstituierten Schiffbasen 17 und 59 (vgl. 7.2) bei der Umsetzung mit Kalium anders verhalten als eine N-arylsubstituierte Schiffbase. Bei 15 wird die Nukleophilie des 1.2-Aza-anions ver-



(37)

mutlich durch die am selben N-Atom gebundenen Metalle (R_2Al-, R_3Si-) so weit erhöht, daß es hier zu einer Addition an die C=N-Bindung kommen kann. Das mögliche Reaktionsschema wäre daher wie folgt zu formulieren:

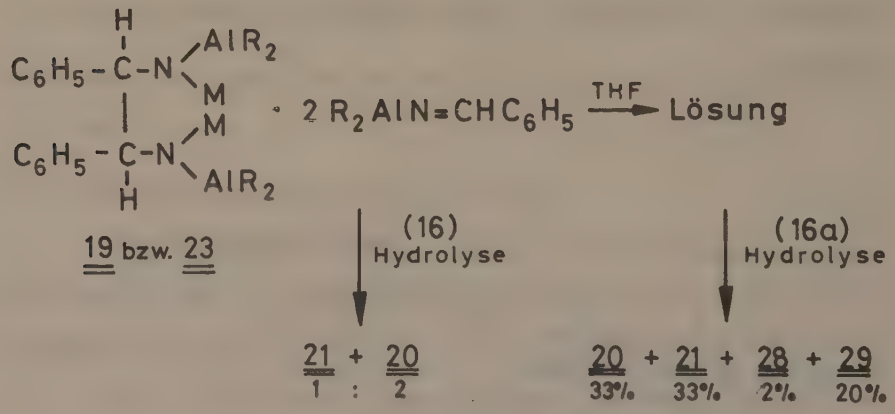


(38)

Die Vorstellung, daß 22 und 35 aus 15 und 17 entstehen (Gl. 38a,b), ließ sich durch folgende Ergebnisse stützen:

Wie ich zeigen konnte (Kap. 3.1, S. 18), setzt sich das nach Gl. 18 gebildete Addukt aus 15 und 17 im exakten Verhältnis 1:2 zusammen. Bei der Hydrolyse entstehen nur 20 und 21 im genannten Verhältnis.

L ö s t man dagegen 19 v o r der Hydrolyse in THF (Gl. 16a), so findet man dann z u s ä t z l i c h noch 24, 28 und 29, d.h. durch die Lösung in einem polaren Solvens wird eine Addition von 17 an 15 zu dem schon vorher postulierten 22 möglich.

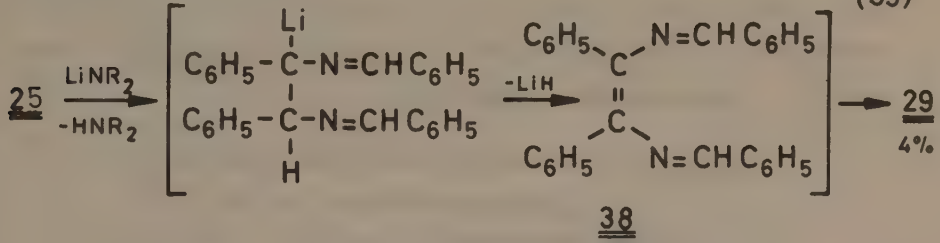


Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur von 20° → 60°C bei gleicher Reaktionszeit (4 Tage) steigt die Ausbeute an 29 auf 55%. Auch die Stöchiometrie dieser Reaktion bestätigt, mit dem überwiegenden Auftreten von 29 neben wenig 28, den vorgeschlagenen Reaktionsablauf.

Experimentell abgesichert sind auch die weiteren Schritte im Reaktionsschema nach Gl. 38. Am Beispiel der Bildung von 29 soll

dies gezeigt werden. Analog ist die Entstehung von 28 zu formulieren.

Setzt man[61] 25 (s. S. 19) mit einem Alkaliamid (Gl. 39) um, so entsteht nach der Hydrolyse 29:



Durch Metallierung des Benzylprotons von 25 mit nachfolgender Hydridabspaltung kann aus 38 leicht elektrocyclisch Ringschluß erfolgen. Da bei der von mir untersuchten Reaktion (Gl. 38) ebenfalls Metallamide entstehen, kann eine vergleichbare Reaktion ablaufen.

Möglich ist aber auch eine von Gl. 39 abweichende Reaktion, die nicht unter Beteiligung von Metallamiden, sondern unter Einfluß des Alkalimetalls selbst abläuft:

$$25 \xrightarrow[2.\ \text{Hydrol.}]{1.\ 2\ K} 29 \qquad (40)$$

In einem Modellversuch setzte ich 25 mit K um. Es erfolgte unter C-C-Verknüpfung Ringschluß, und nach der Hydrolyse wurde 29 isoliert.

Ob aus den Zwischenprodukten 22 bzw. 35 der Reaktionsweg zu 28 bzw. 29 (Gl. 38) unter dem Einfluß von Kalium (Gl. 40) oder Metallamid (Gl. 39) oder beiden führt, kann nicht entschieden werden.

In weiteren Versuchen wurde gezeigt, daß der Ringschluß zu Heterocyclen tatsächlich in der Reaktionslösung erfolgt: Sind 28 bzw. 29 Folgeprodukte von 15 , sollten die Mengen dieser Verbindungen als Funktion der Konzentration der Ausgangsverbindung entstehen. Je verdünnter die Lösung ist, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, daß 15 an 17 addiert und 28 bzw. 29 bildet. Diese Tendenz zeigt die Tabelle 13 deutlich.

Tabelle 13: Produktverteilung bei verschiedenen Lösungsmittelkonzentrationen für 17a/ THF $\xrightarrow{+K}$

Konz. [Mol/l]	24 +)	21 +)	28 +)	29 +)
0,02	7	31	15	17
0,2	12	28	16	11
2	14	15	25	11

+) Angaben in Fl.-% bezogen auf Kaliumumsatz

4. Dialkylaluminiumbenzophenonimin und Alkalimetall

Bekannt ist das unterschiedliche Reaktionsverhalten des Benzophenonanilins 40 im Vergleich zu seiner kohlenstoff- bzw. sauerstoffanalogen Verbindung:

$Ph_2CH{=}CH_2$ $\xrightarrow{1\ M}$ } red. Dimerisierung

$Ph_2C{=}O$ $\xrightarrow{1\ M}$ } red. Dimerisierung

39

$Ph_2C{=}NPh$ $\xrightarrow{2\ M}$ 1.2-Metalladdition

40

Bei 40 findet nur eine 1.2-Metalladdition statt. Es war deshalb zu erwarten, daß auch die N-aluminiumsubstituierte Verbindung 41 2 Äquivalente Metall aufnimmt.

Dies bestätigte sich bei der außerordentlich raschen Umsetzung von 41 mit 2 Äquivalenten Kalium. Wenige Augenblicke nach der Zugabe des Metalls bildeten sich blaue Schlieren, die bald die gesamte Reaktionslösung intensiv färbten.

$$\underset{41}{Et_2AlN{=}C(C_6H_5)_2} \overset{2K}{\rightleftharpoons} 2K^{\oplus}\left[\underset{41a}{Et_2AlN{-}C(C_6H_5)_2}\right]^{2\ominus} \qquad (41)$$

$$\xrightarrow{\text{Hydrol.}}$$

$$\underset{42}{H_2NCH(C_6H_5)_2} + \underset{43}{(C_6H_5)_2CHN{=}C(C_6H_5)_2}$$

4.1. Hydrolyseprodukt der Metalladditionsverbindung

Bei der protolytischen Aufarbeitung von 41a erhielt ich in überwiegender Menge Benzhydrylamin (42), wodurch die Formulierung von 41a als Metalladditionsprodukt bestätigt wird. Daneben fand ich wenig 43 , ein Kondensationsprodukt aus Benzophenon (39) und 42, wobei 39 das Hydrolyseprodukt der Ausgangsverbindung 41 ist. Nicht umgesetztes 41 nach Gl. 41 kann ausgeschlossen werden, da stets ein Überschuß an K angeboten wurde. In Kenntnis der folgenden Versuche jedoch erscheint es möglich, daß bei der Hydrolyse unter rückläufiger Abspaltung des Metalls wenig Ausgangsverbindung 41 regeneriert wurde. So entsteht dann 39, das mit 42 zu 43 kondensieren kann.

4.2. Umsetzung mit Elektrophilen

41a besitzt zwei Stellen starker Nukleophilie. Da der anionische Kohlenstoff basischer als der anionische Stickstoff ist, sollte er bei der Umsetzung mit Elektrophilen schneller reagieren. Dazu wurde 41a mit MeJ umgesetzt (Gl. 42a).

$$\underline{41a} \xrightarrow[-KJ-C_2H_6]{+MeJ} \underline{41} + \underline{41a} \xrightarrow{Hydrol.} \underline{43} + \underset{\underline{42a}}{Ph_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-NH_2} \qquad (42a)$$

Nach Abtrennen des festen Niederschlags (KJ) konnte ich nur geringe Mengen des erwarteten C-alkylierten Produktes 42a isolieren. In der Hauptsache fand ich 43. Dies zeigt, daß ebenso wie die rasche Metallaufnahme auch die Tendenz zu Metallabgabe (wie z.B. beim Naphthalin) außerordentlich groß ist. Erst die Umsetzung mit dem reaktiveren Me_2SO_4 brachte den gewünschten Erfolg.

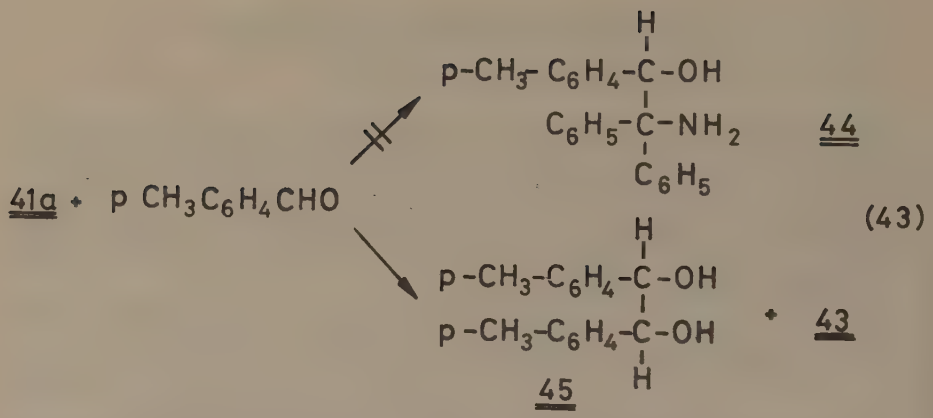
$$\underline{\underline{41a}} \xrightarrow[-\ 1/2\ K_2SO_4]{+\ Me_2SO_4} \text{Produktverteilung s. Tab. 14} \qquad (42b)$$

Die Analyse des nach Gl. 42b isolierten Hydrolysegemisches ergab, neben dem erwarteten C-methylierten Produkt als Hauptmenge, noch 6 weitere Verbindungen. Ihre Strukturen konnten z.T. durch GC-MS-Kopplung ermittelt werden.

Tabelle 14: Reaktionsprodukte nach Gl. 42b

Peak Nr. (GC)	Fl %	MG (MS)	mögl.Struktur
1	0.918	211	$Ph_2CH\text{-}NMe_2$
2	4.334	197	$Ph_2CH\text{-}NMe$
3	6.054	-	-
4	70.798	197	$Ph_2\overset{Me}{C}\text{-}NH_2$
5	2.638	-	-
6	12.15	211	$Ph_2\overset{Me}{C}\text{-}NHMe$
7	2.663	-	-

Bei der Umsetzung von $\underline{\underline{41a}}$ mit p-CH_3-C_6H_4CHO bildete sich nicht das erwartete Additionsprodukt $\underline{\underline{44}}$, sondern infolge der höheren Elektronenaffinität von p-CH_3-C_6H_4CHO im Vergleich zu $\underline{\underline{41}}$ erfolgte eine Ummetallierung mit C-C-Verknüpfung. Die gesamte Menge des eingesetzten Benzaldehyds wurde als C-C-Verknüpfungsprodukt $\underline{\underline{45}}$ isoliert.


41a + p CH3C6H4CHO
p-CH3-C6H4-C-OH
C6H5-C-NH2
C6H5
44
p-CH3-C6H4-C-OH
p-CH3-C6H4-C-OH
45
43

(43)

5. Reaktivität von Dialkylaluminiumalkylidenamiden mit Kalium

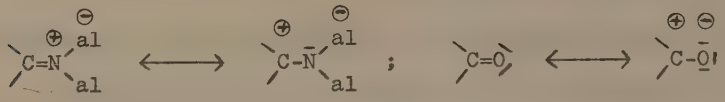
Nachdem ich den Einfluß von verschiedenen Metallen, homogenen Elektronenüberträgern etc. zur Steuerung der Reaktion nach Gl. 13 zeigen konnte, war es nun von Interesse, diese Reaktion auch auf Verbindungen vom Typ 14 R' = Alkyl (14a) zu übertragen.

Im Gegensatz zu den bisher behandelten Verbindungen, z.B. 17 R' = Phenyl, fällt jetzt der mesomere Einfluß weg. Durch den +I-Effekt der Alkylgruppe erfolgt eine Erhöhung des LUMO der C=N-Bindung (s. Tab. 5). Dies steht im Einklang mit der Änderung der C=N-Valenzschwingungsbande zu höheren Wellenzahlen ($R_2AlN{=}CHPh$ = 1637 K; $R_2AlN{=}CHMe$ = 1665 K). Es stellt sich die Frage, ob jetzt Alkalimetalle noch in der Lage sind, mit den C=N-Doppelbindungen im Sinne von Gl. 13 zu reagieren.

$$\underset{\textbf{14a}}{R_2AlN{=}CHR'} \xrightarrow{M} \underset{\textbf{15}}{(R_2Al\text{-}N(M)\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}R')_2} \quad ? \qquad (44)$$

Bei C-alkylierten C=N- oder C=C-Verbindungen sind Reaktionen mit Alkalimetallen (Tab. 3,4) bisher nicht bekannt. Das ist vermutlich auf die oben diskutierte hohe Energielage des LUMO zurückzuführen. Eine erhöhte Reaktivität könnte aber bei Verbindungen des Typs 14 möglich sein, denn bekannt ist, daß sie im Vergleich zu den normalen Schiffbasen gegenüber nukleophilen Verbindungen eine erhöhte Reaktivität[62] zeigen. Durch den starken -M-Effekt der R_2Al-Gruppe, worauf die starke Assoziation hinweist, ist der Stickstoff

in der Lage, Elektronen aus dem π-System abzuziehen und zu stabilisieren. Die Azomethingruppe wird dadurch carbonyl-ähnlicher,



was die Reaktivität begünstigt. Von alkylsubstituierten Ketonen oder Aldehyden ist im Gegensatz zu entsprechenden C=N- oder C=C-Verbindungen eine hinreichende Reaktivität gegenüber Alkalimetallen bekannt. (S. Tab. 4.)

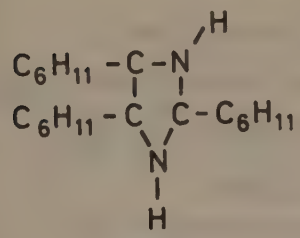
5.1. Nachweis der C-C-Verknüpfung

Tatsächlich konnte ich eine Reaktion im Sinne von Gl. 44 feststellen, wenn spezielle Reaktionsbedingungen eingehalten wurden. In polaren Lösungsmitteln (Äther, THF) nimmt 14a keine nachweisbaren Mengen an Alkalimetall auf, obwohl es zum Zusammenklumpen der Metallstücke kommt, u.U. ein Hinweis für das "Inlösunggehen" und Wiederabscheiden des Metalls. Führt man dagegen die Reaktion in einem unpolaren Lösungsmittel (Hexan) durch, so fällt unter Umsetzung des Alkalimetalls in ca. 5 Tagen ein weißer Niederschlag aus (nur bei 14 R = i-C_4H_9). Erheblich beschleunigen läßt sich die Reaktion durch Temperaturerhöhung, was sicherlich im wesentlichen auf das bei 60°C bereits flüssig vorliegende Kalium zurückgeführt werden kann.

$$(i\text{-}Bu)_2AlN{=}CHC_6H_{11} \xrightarrow[\text{Hexan}\ 60°C/4h]{K} [Nd]\downarrow \qquad (45)$$

14c

Die Ausbeute an Niederschlag [Nd] beträgt bis zu 75% (bezogen auf 14c) und er enthält wechselnde Mengen Kalium. Das Verhältnis der Metalle lag in der Regel bei ca. K : Al = 0,6 bis 0,8 : 1. Die Hydrolyse des Nd lieferte 28a neben 16a und 49.



16 %

28a

$C_6H_{11}CH_2NH_2$ 13 %

16a

$C_6H_{11}CHO$ 37 %

49

Eine zu 28a ähnliche Struktur liegt bei 28 vor, dem Reaktionsprodukt aus 17 (R' = Phenyl) und Alkalimetall. Dies zeigt, daß auch hier grundsätzlich eine Elektronenaufnahme am π-System erfolgt. Das entstandene Radikalanion kann nach den verschiedenen, schon diskutierten Mechanismen (s. Kap. 3.6) zum hier nicht isolierten C-C-Verknüpfungsprodukt 15 abreagieren. Der Ringschluß von 15 zum Heterocyclus, der nach der Hydrolyse als 28a anfällt, läßt sich dann analog dem in Kap. 3.6.2 formulierten Mechanismus beschreiben. Offenbar erfolgt aber hier, wegen der fehlenden Konjugation mit den Phenylkernen, keine Dehydrierung zum aromatischen Heterocyclus.

5.2. Metallierung der Azaallylposition

Die Menge des nach Gl. 45 im Zuge der Hydrolyse isolierten C-C-Verknüpfungsproduktes 28a und der Anteil des Amins 16a stehen nicht im Einklang mit der von 14c aufgenommenen Kaliummenge. Das bedeutet, daß offenbar eine Metallaufnahme in einer bisher noch nicht erfaßten Weise stattgefunden hat.

5.2.1. Bestimmung der Position des Metalls durch Reaktion mit RX

Die Position des durch 28a nach Gl. 45 nicht erfaßten Metalls im Niederschlag [Nd] stellte ich auf zwei Wegen fest:

a) durch die Umsetzung mit CH_3J. (Nach Abtrennung von KJ sollte sich, anhand der resultierenden aluminiumorganischen Verbindung, die Stelle der Substitution K $\longrightarrow$ CH_3 lokalisieren lassen.)

b) durch Reaktion des [Nd] mit $PhCH_2Cl$. (Hier sollten die nicht mehr flüchtigen Hydrolyseprodukte gefaßt werden.)

Als einfachster Vertreter dieses Typs bot sich 14d mit R' = Me an. 14d lieferte unter den bekannten Reaktionsbedingungen (Gl. 45) mit Kalium ebenfalls einen Niederschlag 14e (Gl. 46):

$$\underset{\textbf{14d}}{(i\text{-}Bu)_2AlN{=}CHCH_3} \xrightarrow[\text{Hexan}]{K} \underset{\textbf{14e}}{[Nd]} \qquad \left.\begin{matrix} 76\%\ \textbf{14d} \\ 62\%\ K \end{matrix}\right\}\text{Umsatz} \qquad (46)$$

5.2.1.1. Die metallorganischen Reaktionsprodukte

Der Niederschlag 14e wurde in Hexan aufgeschlämmt, mit einer zu Kalium äquivalenten Menge an CH_3J umgesetzt, KJ abgetrennt und das aluminiumorganische Filtrat destilliert. Ich erhielt im HV ein hellgelbes Destillat 14f.

$$\textbf{14e} \xrightarrow[\text{2. Dest.}]{\text{1. } +MeJ \; -KJ} \underset{1}{\text{Destillat } \textbf{14f}} \; + \underset{1}{\text{Dest.-Rückstand } \textbf{14g}} \qquad (47)$$

Im IR-Spektrum zeigt 14f große Ähnlichkeit mit 14h. Auch das MS-Fraktogramm bestätigte diesen Befund. Darüber hinaus lassen sich aber zusätzlich auch noch die Bruchstücke zweier weiterer Verbindungen nachweisen (14i, 14d).

14f:

	m/e	Struktur
14h	337 = MG - i-C_4H_9 = 394 - 57	$\left[(i\text{-}C_4H_9)_2AlN{=}CH\text{-}CH_2CH_3\right]_2$
14i	325 = MG - 57	$(i\text{-}C_4H_9)_2AlNH\text{-}CH_2CH_3 \cdot (i\text{-}C_4H_9)_2AlN{=}CH\text{-}CH_2CH_3$
14d	323 = MG - 57	$\left[(i\text{-}C_4H_9)_2AlN{=}CH\text{-}CH_3\right]_2$

Die Position der in 14d eingeführten Methylgruppe 14h weist darauf hin, daß eine Metallierung des relativ sauren Azaallylwasserstoffs in 14d stattgefunden haben muß*). Da aber 14d zu einer Imin-Enamin-Tautomerie fähig ist, erscheint auch eine Metallierung aus der Enaminstruktur möglich.

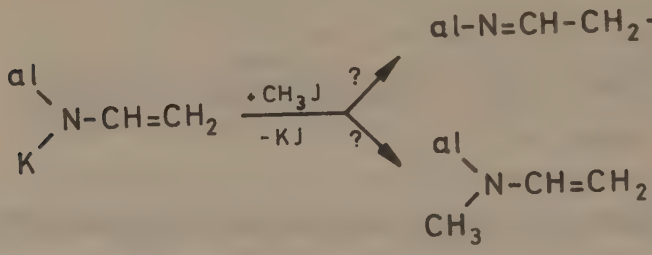
$$al\text{-}N{=}CH\text{-}CH_3 \rightleftharpoons H\text{-}\overset{al}{\underset{|}{N}}\text{-}CH{=}CH_2$$

Zumindest sollte das metallierte Produkt aus energetischen Gründen bevorzugt in der Enamidstruktur (stabile K-N-Bindung) vorliegen.

---

*) Der Verbleib des Wasserstoffs wird in 5.2.2, S. 64 nachgewiesen.

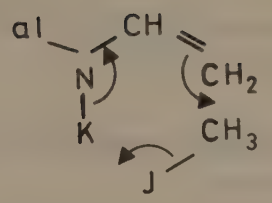
Das IR-Spektrum des Niederschlags 14e läßt keine Entscheidung zu. Andere Analysenmethoden, z.B. ^{1}H-NMR, entfallen wegen der Schwerlöslichkeit. Es taucht die Frage auf, warum bei der vorgeschlagenen Fixierung des Metalls am Stickstoff nur C-alkyliertes Produkt (Gl. 48) und kein N-alkyliertes gefunden wird.



(48)

Bekannt ist, daß Haupt- und auch Nebengruppenmetall-allylsysteme im allgemeinen delokalisiert sind. Elektrophile Partner können an beiden Enden des resonanzstabilisierten Allylsystems angreifen. Bei dem hier vorliegenden "Azaallylsystem" wird die h^3-Symmetrie durch die im Vergleich zu Kohlenstoff höhere Elektronegativität des Stickstoffs und zusätzlich durch Substitution gestört. Für diesen Anionentypus[63] gilt, daß er mit Alkylhalogeniden, die bei nukleophiler Substitution nach einem S_N2-Mechanismus reagieren, "mit dem Atom seines mesomeren Systems angreift, dem nach der Elektronegativitätsskala die k l e i n e r e Elektronendichte zukommt"[64].

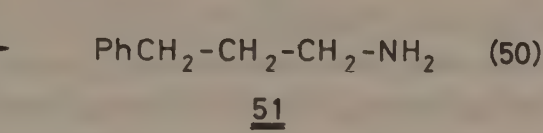
Die hier ausschließlich festgestellte C-Alkylierung läßt sich dementsprechend interpretieren. Die Reaktionspartner können sich bei der Umsetzung zu einem Sechsring-Übergangszustand ordnen, aus dem sich durch KJ-Abspaltung das C-alkylierte Produkt bildet.



(49)

5.2.1.2. Die Hydrolyseprodukte

Durch die Umsetzung von 14e mit Benzylchlorid konnte ich einen weiteren Beweis für die Art der Metallierung von 14d mit Kalium liefern.



(50)

Hierzu wurde 14e zunächst mit $PhCH_2Cl$ umgesetzt und danach mit $NaAlEt_3H$ hydriert. Im Zuge der Hydrolyse erhielt ich ein Produkt, das laut MS- und ^{1}H-NMR-Spektrum eindeutig als das primäre Amin 51 charakterisiert wurde (Gl. 50).

Damit konnte auch über das Hydrolyseprodukt (51) gezeigt werden, daß nach Gl. 46 als Hauptreaktion eine Metallierung von 14d (R' = Me) abläuft.

5.2.2. Verbleib des Wasserstoffs

Versuche, den bei der Metallierung (Gl. 45, 46) notwendigerweise entstehenden Wasserstoff als Gas in einer Bürette aufzufangen, verliefen negativ.

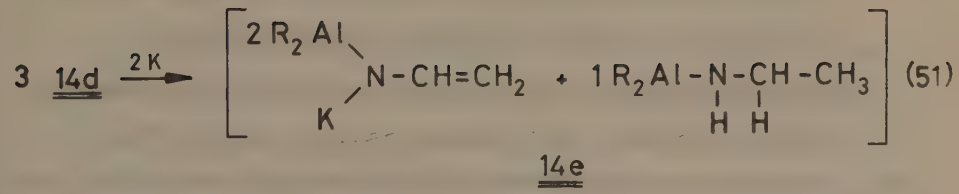
5.2.2.1. Dialkylaluminiumalkylidenamid 14d als Wasserstoffakzeptor

Einen Beweis für den Verbleib des Wasserstoffs liefert das MS-Spektrum des nach Umsetzung mit MeJ erhaltenen metallorganischen Reaktionsgemisches 14f (Gl. 48). Neben dem C-methylierten Produkt 14h (dimer) läßt sich auch die Masse m/e = 325 als Bruchstück von 14i nachweisen. 14i ist ein 1 : 1-Addukt aus methyliertem 14h und hydrierter Ausgangsverbindung 14d. Daß die Ausgangsverbindung 14d und nicht 14h als H-Akzeptor wirkt, konnte ich durch Derivatisierung des Hydrolyseproduktes als Pikrat zeigen. Auch nach Abtrennung von 14f ließ sich im Destillationsrückstand (14g) mit der gleichen Methode hydrierte Ausgangsverbindung nachweisen.

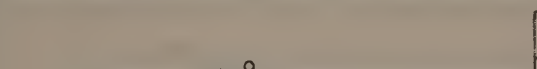
5.2.2.2. Bestimmung des Wasserstoffs durch Thermolyse

Einen weiteren quantitativen Nachweis für den Verbleib des Wasserstoffs konnte ich unmittelbar mit Hilfe der metallierten Verbindung 14e führen.

Ich habe gezeigt, daß bei der Metallierung (Gl. 45, 46) die Ausgangsverbindung z.B. als Wasserstoffakzeptor fungiert. Das Verhältnis von acidem NH zu Kalium muß nach dieser Stöchiometrie wie 2 : 1 sein.



Zur Überprüfung des N-H-Anteils wurde 14e von bekanntem K-Gehalt einer Thermolyse unterworfen. Es ist bekannt, daß besonders bei erhöhter Temperatur acide N-H-Protonen mit al-R unter Alkanabspaltung reagieren. Aus der Menge des gebildeten Alkans sollte sich der Gehalt an hydrierter Ausgangssubstanz in 14e errechnen lassen:



	K : Isobutan
ber.:	2 : 1,0
gef.:	2 : 0,98

(52)

Das abgespaltene Gas besteht jedoch nicht nur aus Isobutan, sondern zusätzlich noch aus geringen Mengen Isobuten, das bei der Thermolysetemperatur durch β-Eliminierung gebildet wird.

5.3. Überblick über die Umsetzung von Alkylidenaluminiumamiden mit Kalium

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß, wie erwartet, die Umsetzung des C=N-Systems von 14a R' = Alkyl im Vergleich zu R' = Phenyl 17 mit Alkalimetall erschwert ist:

a) Bei 14c (R' = Cyclohexyl) erfolgt die C-C-Verknüpfung nur zu ca. 10%.

b) 14d wird überwiegend unter Ausbildung eines Allylsystems metalliert, das mit RX C-alkyliert wird.

c) Die Ausgangsverbindung (14d) fungiert bei der Metallierung als Wasserstoffakzeptor, dementsprechend lassen sich hydrierte Produkte (Al-Amide 14i) nachweisen.

d) Einen quantitativen Nachweis über den Verbleib des Wasserstoffs liefert die Thermolyse von 14e. Das Verhältnis von Kalium zu entstehendem Alkan beträgt nahezu 2:1.

5.4. Versuche, mit physikalischen Methoden Assoziationsunterschiede festzustellen

Erstaunlicherweise konnte ich Alkylidenaluminiumamide vom Typ 14 nur dann mit Metallen zur Reaktion bringen, wenn die Substituenten am Aluminium R = i-Butyl waren. Bei R = Äthyl, n-Butyl war keine Reaktion festzustellen. Vermutlich wird die höhere Reaktivität durch die sterisch anspruchsvolleren i-Butylgruppen und eine dadurch veränderte Assoziation von 14 verursacht. Ähnliche Beobachtungen machte H. Hoberg[65], der fand, daß 52 mit R = C_2H_5 im Gegensatz zu R = i-C_4H_9 nicht dargestellt werden kann, da dann Polymerisation stattfindet.

$$R_2Al\text{-}H + N{\equiv}C\text{-}CH{=}CHR'' \xrightarrow{R=C_2H_5} \text{Polymer} \qquad (53)$$

$$\xrightarrow{R=i\text{-}Bu} R_2AlN{=}CH\text{-}CH{=}CHR''$$

52

Die kryoskopisch ermittelten Molgewichte von 14 mit R = C_2H_5 und R = i-C_4H_9 zeigen keinen Unterschied im Assoziationsverhalten. Auch massenspektroskopisch lassen sich selbst bei hohen Verdamp-

fungstemperaturen nur Dimere nachweisen. Die ^{1}H-NMR-Spektren lieferten keinen Hinweis für unterschiedliche Assoziationsformen.

Der empfindlichste und direkteste Indikator für das Vorliegen einer unterschiedlichen Assoziation sollte das n-Elektronenpaar des Stickstoffs sein. Es zeigte sich jedoch, daß im UV-Spektrum der $n \rightarrow \pi^*$-Übergang des "freien" Elektronenpaares bei beiden Verbindungen völlig identisch ist. Auch hieraus muß auf eine gleich starke Assoziation geschlossen werden. Eine Begründung für den beobachteten Reaktivitätsunterschied kann zur Zeit noch nicht gegeben werden.

6. Versuche zur reduktiven Dimerisierung von konjugierten Verbindungen mit Alkalimetallen

6.1. Dialkylaluminiumallylidenamide und Alkalimetalle

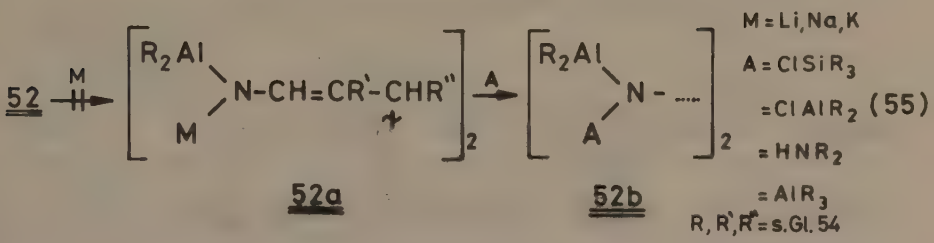
Versuche, das Prinzip der reduktiven Dimerisierung auf konjugierte Systeme des Typs 52 auszuweiten, schlugen bisher fehl. Setzt man 52 mit Alkalimetallen in Äther um, so gehen zwar in 1-2 h ca. 10% des Metalls in Lösung, doch nach dieser "Induktionsperiode" wird der Ansatz schnell viskos und gallertartig, was für eine Polymerisation spricht.

$$\underset{\underline{52}}{R_2AlN{=}CH{-}CR'{=}CHR''} \xrightarrow[\text{Lsgm.}]{M} \text{Polymer} \qquad (54)$$

M: Li, Na, K, Ca, Mg
R ≙ Bu^i; R' ≙ CH_3, H; R'' ≙ CH_3, H,
R ≙ C_2H_5; R' ≙ H; R'' ≙ Ph
Lsgm.: Äther, Hexan, THF, Benzol

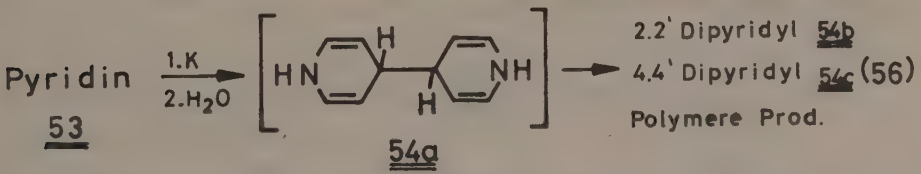
Die nach der anfänglich relativ leichten Kaliumaufnahme entstehenden Anionen katalysieren offenbar die Polymerisation der Ausgangsverbindung 52. Ich versuchte deshalb, die entstehenden polaren ersten Reaktionsprodukte 52a in situ abzufangen. Dazu setzte ich Verbindungen ein (s. Gl. 55), die mit dem eingesetzten Metall unter den Versuchsbedingungen nur extrem langsam reagieren, sich mit der entstandenen Alkalimetallverbindung 52a aber schnell zu dem entsprechend unpolaren 52b umsetzen sollten. Zwar löste sich jetzt das Metall langsamer, aber sonst war eine Änderung des Re-

aktionsverhaltens nicht festzustellen. Es trat auch in diesem Falle wiederum Polymerisation ein.



6.2. Dialkylaluminium-2-pyrilidenamid und Kalium

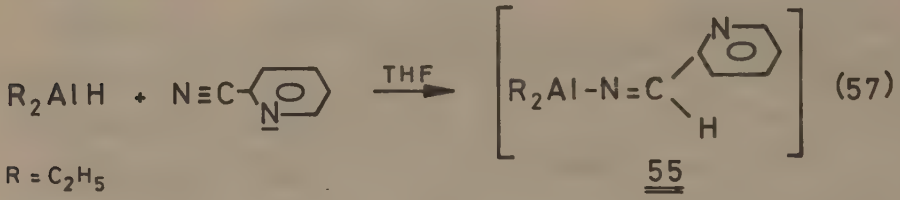
Die Umsetzung von Pyridin (53) mit Alkalimetallen liefert nach Hydrolyse 2.2'-Bipyridyl (54b), 4.4'-Dipyridyl (54c) und polymere Produkte[66]. Die bevorzugte Bildung von 54c läßt vermuten, daß die 4-Stellung im Pyridinring die Stelle der höchsten Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons darstellt. Dort erfolgt dann die Verknüpfung.



Die Dehydrierung des primär entstehenden 54a zum aromatischen System 54c erfolgt leicht.

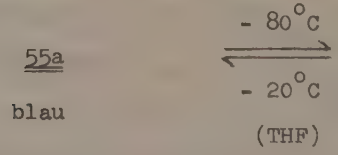
Es stellt sich nun die Frage, wie sich die schon bekannte Reaktivität einer C=N-Gruppe in 14 in Kombination mit einem azaaromatischen System gegenüber Alkalimetallen verhält. Bei den kon-

jugierten Verbindungen 52 fand ich eine vorherrschende Tendenz (Gl. 54, 55) zur Polymerisation. Auch für 55 ist, wie schon die Bildung polymerer Produkte nach Gl. 56 (s. S. 69) zeigt, mit einer starken Neigung zur Polymerisation zu rechnen.

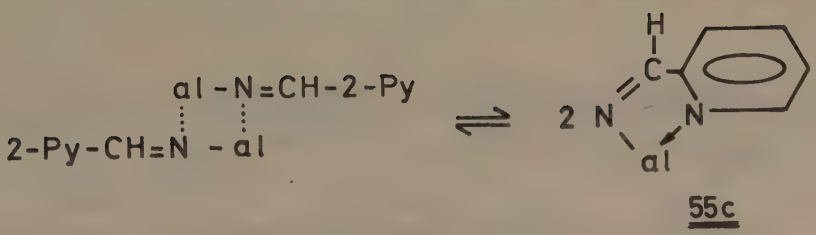


Deshalb schien ein System günstiger zu sein, bei dem der Pyridinkern in 2-Stellung substituiert ist, so daß keine C-C-Verknüpfung (s. 54b) mehr stattfinden kann.

Bei diesem bisher nicht bekannten Verbindungstyp 55 war ein weiterer besonderer Effekt zu erwarten*). Während die bisher untersuchten Verbindungen des Typs 14 ausschließlich dimer sind (intermolekulare Assoziation), könnte 55 auch intramolekular über einen 5-Ring stabilisiert sein.



*) Für diese Anregung danke ich Herrn Dr. Fenzl, Mülheim



55c

Einen Hinweis auf einen derartigen Assoziationswechsel fand ich in einer intensiven Farbänderung der Lösung von 55 im Temperaturbereich von -20°C bis -80°C. Das ^{1}H-NMR-Spektrum dieser bisher nicht isolierten Verbindung bei -80°C in d^8-Toluol zeigte nur eine schlechte Auflösung der Signale. Die Untersuchung bei höheren Temperaturen (+20°C) ergab, daß das Signal des Vinyl-Protons im Bereich der Signale der aromatischen Pyridinprotonen (τ = 1,8 - 3,2) lag und damit zu höheren τ-Werten verschoben ist als bei allen bisher vermessenen Verbindungen des Typs 14. Auch die C=N-Valenzschwingungsbande von 55 zeigt eine im Vergleich zu den bisher bekannten Verbindungen (14) (1635 K - 1670 K) starke langwellige Verschiebung (1605 K, 1595 K, 1555 K). Jedoch ist eine Unterscheidung zwischen der nichtcyclischen C=N- und der aromatischen Pyridin-Absorption nicht möglich.

Diese auffälligen Abweichungen deuten auf eine intramolekulare Assoziation gemäß 55c hin.

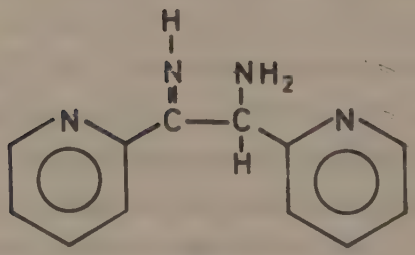
Die Umsetzung von 55 mit Kalium in THF führte bei RT schnell zur Bildung von zähen, polymeren Produkten. Das Kalium wurde eingeschlossen, und eine Weiterreaktion war nicht mehr möglich. Hält man die Temperatur jedoch bei -80°C, so löst sich das Kalium inner-

halb von 24 h und es entsteht eine homogene Lösung (Gl. 58).

$$2\,R_2Al\text{-}N{=}CH\text{-}2\text{-}Py \xrightarrow[-80°C]{2K/THF} \left[K_2^{\oplus}\left[R_2AlN\overset{+}{\text{-}}CH\text{-}2\text{-}Py\right]_2^{\ominus}\right] \quad (58)$$

55 56

Bei der Hydrolyse von 56 fällt ein unlöslicher, brauner Niederschlag an, der soweit als möglich mit Äther extrahiert wurde. Aus dem Extrakt konnte ich durch fraktionierte Kristallisation eine Substanz in 12% Ausbeute isolieren, für die ich folgende Struktur vorschlage:



57

	C	H	N
ber.:	67.92	5,66	26,42
gef.:	68,1	5,55	26,42

Mol.-Masse

ber.: 212

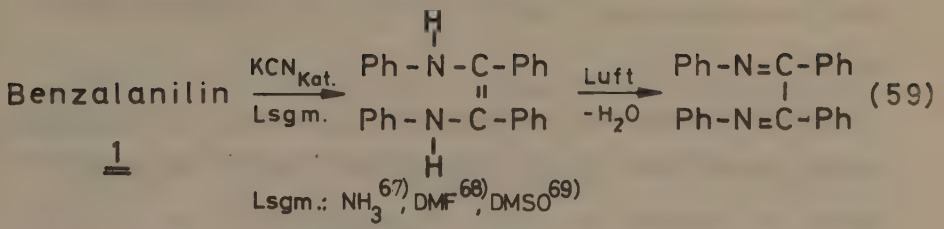
gef.: a) 212 (massenspektroskopisch)

b) 213 (kryoskop. in Benzol)

Auch ^{1}H-NMR-Spektrum stimmt mit 57 überein.

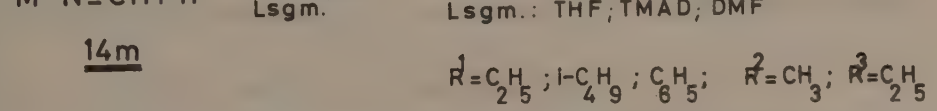
Das Überraschende an dieser Verbindung (57) ist die Tatsache, daß sie gegen Luft stabil ist.

Zu ähnlichen, an der Luft aber leicht dehydrierenden Verbindungen gelangt man bei der alkalicyanidkatalysierten Dimerisation von Benzalanilin (1)[67]:



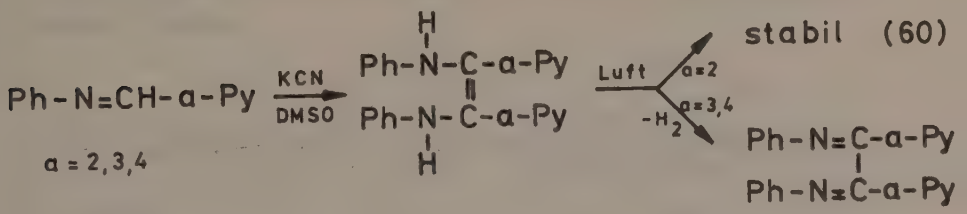
1

Es sei angefügt, daß eine Überprüfung der von mir eingesetzten Metallverbindungen 14m keine Reaktivität im obigen Sinne (Gl. 59) ergab.



14m

Auf dem Gebiet der pyridinsubstituierten Schiffbasen wurde kürzlich von einer gelungenen katalytischen Dimerisierung nach Gl. 60 berichtet[70].

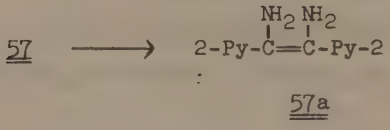


Die Autoren fanden, daß die Isomeren des 2-Pyridyls an der Luft stabil waren. Als instabil dagegen erwiesen sich die Isomeren des 3- und 4-Pyridyls.

Diese Befunde stützen die von mir vorgeschlagene Struktur

für 57 und zeigen, daß offenbar nur dann eine stabile Iminaminstruktur vorliegen kann, wenn eine 2-Pyridylsubstitution vorhanden ist.

Durch Temperaturerniedrigung von 20°C → -60°C läßt sich eine leichte Verschiebung von 57 zum tautomeren Endiamin 57a erreichen,



wie die Integrationen der ^{1}H-NMR-Signale ⑧ = τ 3.4, ⑨ = τ 5.3 (TMS) erkennen lassen.

7. Einfluß der N-Substituenten bei RN=CHR' auf die Umsetzung mit Alkalimetallen

Nachdem sich bei den Versuchen mit 17 gezeigt hatte, daß die Ausbeute an C-C-verknüpftem Produkt 21 durch Variation der äußeren Reaktionsparameter nicht wesentlich beeinflußt werden kann, suchte ich nach anderen geeigneten Wegen, die Ausbeute zu steigern.

Bisher wurde die Abhängigkeit der Reaktivität der C=N-Gruppe nur durch Variation z.B. des reduzierenden Metalls, des Lösungsmittels und der Substituenten R' (14) am Kohlenstoff untersucht. Jetzt sollte der Einfluß verschiedener Substituenten am Stickstoff auf die C-C-Verknüpfung getestet werden.

7.1. N-Substituenten mit M- bzw. I-Effekt

Die Reaktion von Benzalanilin (1) mit Alkalimetallen (Gl. 5) zeigt, daß bei N-Phenylsubstitution quantitative Ausbeuten an C-C-Verknüpfungsprodukt erreichbar sind. Zum Vergleich hierzu ersetzte ich die Phenylgruppe am Stickstoff durch die t-Butylgruppe mit starkem +I-Effekt.

$$t\text{-}C_4H_9\text{-}N{=}CHPh \xrightarrow[THF]{2K} 2K^{\oplus}\left[t\text{-}C_4H_9\text{-}N\text{-}CHPh\right]^{2\ominus} \xrightarrow[Hydrol.]{2H^{\oplus}} t\text{-}C_4H_9\text{-}\underset{H}{N}\text{-}CH_2Ph \qquad (61)$$

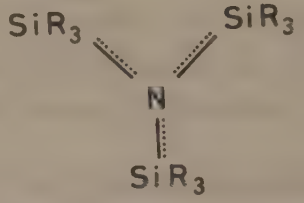
58 58a

Diese Veränderung hat zur Folge, daß nun 2 Äquivalente K an die C=N-Bindung a d d i e r t werden (Gl. 61). Nach hydrolytischer Aufarbeitung fällt das sekundäre Amin 58a an. Eine C-C-Verknüp-

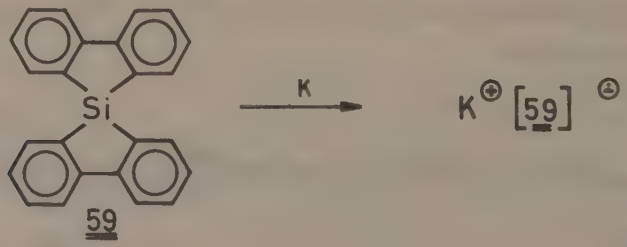
fung findet nicht mehr statt, d.h. die Substitution am Stickstoff beeinflußt die Reaktionsrichtung drastisch. Mesomeriefähige Gruppen, z.B. C_6H_5, bewirken C-C-Verknüpfung, hingegen lenkt der t-Butylrest ausschließlich zur 1.2-Dimetalladdition.

7.2. Einfluß der N-Si-Substitution

Im Gegensatz zum NH_3 besitzt Trisilylamin eine trigonal-planare Struktur[71]. Dies wird auf eine Teilnahme der 3d-Orbitale des Si zurückgeführt ($p\pi$-$d\pi$-Wechselwirkung).



S.I. Weissmann[72] zeigte, daß auch in Bis(2,2'biphenylen)silan (59) das Silizium an der Delokalisation der Ladung bei Umsetzung mit Kalium beteiligt ist.



59

Die magnetischen und radikalischen Eigenschaften lassen auf eine Teilnahme der 3d-Orbitale des Si zur Delokalisation der beiden Elektronen über die gesamte Verbindung schließen. J.J. Eisch[73] untersuchte die Reaktion von Vinylsilanen mit Alkalimetallen (Gl.62).

Vergleicht man das dabei entstehende Produkt mit dem bei der analogen Umsetzung mit Styrol erhaltenen gemäß Gl. 3a, S. 5,

$$R_3SiCH{=}CH_2 \xrightarrow[2.H_2O]{1.M} R_3{-}Si(CH_2)_4{-}SiR_3 \qquad (62)$$

$$PhCH{=}CH_2 \xrightarrow{s.o.} Ph(CH_2)_4Ph$$

so ist der Einfluß des Siliziums offensichtlich.

Es lag daher nahe, auch in Systemen wie 17 den mesomeren Einfluß einer R_3Si-Gruppe statt eines R_2Al-Restes zu untersuchen. Erfolgte die Reaktion im gewünschten Sinn, dann sollte sich die R_3Si-Gruppe durch hydrolytische Aufarbeitung leicht entfernen lassen.

Die Darstellung von 60 war bisher[74] nur nach Gl. 63 für $R = C_6H_5, R' = H, C_6H_5$ bekannt.

$$M{-}N{-}(SiMe_3)_2 + RR'C{=}O \longrightarrow Me_3SiN{=}CRR' + Me_3SiOM \qquad (63)$$

$M = Li, Na, K$, R = nur Phenyl; R' = H, Phenyl

H. Hoberg und V. Götz[75] fanden eine elegante Methode, mit der auch bisher nicht zugängliche Verbindungen des Typs 60 mit R = Alkyl in hoher Reinheit dargestellt werden können (Gl. 64).

$$NaBEt_3H + R{-}C{\equiv}N \longrightarrow Et_3BNaN{=}CHR \xrightarrow[-BEt_3\ -NaCl]{+ClSiMe_3} Me_3SiN{=}CHR \qquad (64)$$

R = Phenyl, Cyclohexyl,

Zur Überprüfung wählte ich das schon im Falle des Aluminiums (17) vielfältig untersuchte Benzyliden-System $(CH_3)_3SiN{=}CHPh$ (60a). Setzt man 60a (Gl. 65) mit Kalium um,

$$\underset{\underline{60a}}{2(CH_3)_3SiN{=}CHPh} + 2K \xrightarrow{THF} \underset{\underline{60b}}{K_2^{\oplus}\left[(CH_3)_3SiN\overset{+}{-}CHPh\right]_2^{\ominus}} \xrightarrow{Hydrol.} \underline{21} + \underline{24} + \underline{28} + \underline{29} \qquad (65)$$

so erhält man eine intensiv weinrote Lösung, wie sie auch bei alkyl- und phenylsubstituierten Schiffbasen auftritt, was vielfach einen Hinweis für die Bildung von Radikalen ist. Es gelang mir, diese Radikale ESR-spektroskopisch deutlich nachzuweisen. (Gl. 66.)

$$\underline{60b} \rightleftharpoons 2\,K^{\oplus}\left[(CH_3)_3SiN{=}CHPh\right]^{\ominus} \quad \underset{3G}{ESR} \qquad (66)$$

Die Aufspaltung war relativ schlecht, so daß eine Analyse der Hyperfeinstruktur wenig sinnvoll erschien. Für die schwache Aufspaltung lassen sich zwei Ursachen diskutieren. Einmal ist es möglich, daß die Radikalanionenkonzentration relativ gering ist. Das Gleichgewicht liegt dann stark auf der Seite des C-C-verknüpften Produktes 60b. Eine andere Erklärung wäre, daß die Kopplung des Radikalanions mit dem Alkalimetall so stark ist (Kontaktionenpaar), daß ein hyperfeinstrukturiertes Signal nicht erwartet werden kann[76].

Prinzipiell sollte es möglich sein, durch Verwendung polarerer Lösungsmittel zu einem solvensgetrennten Ionenpaar zu kommen, bei dem dann die Hyperfeinstruktur auftreten müßte[76]. Im Rahmen meiner Arbeit wurden weitergehende Untersuchungen in dieser Richtung nicht durchgeführt.

Im Zuge der hydrolytischen Aufarbeitung erhielt ich auch hier die schon von 17 (Gl. 21) her bekannten Reaktionsprodukte (Gl. 65).

$$M\text{-}N{=}CHPh \xrightarrow[2.\ \text{Hydrol.}]{1.\ \text{K/THF}}$$

M		24*)	21*)	28*)	29*)
60a	$(CH_3)_3Si$-	13	47	3	2
17	$(C_2H_5)_2Al$-	18	37	10	8

*) Ausbeute in Fl-%, bezogen auf K-Umsatz u. Ausgangssubstanz

Der Vergleich der mit 17 bzw. 60a unter gleichen Reaktionsbedingungen erhaltenen Ausbeuten zeigt die deutlich höhere Tendenz der R_3Si-Verbindung 60a zur C-C-Verknüpfung. Doch finden sich auch hier wieder die bekannten heterocyclischen Produkte.

Interessant ist ferner das Verhältnis von meso- zu d,l-Form beim 1.2-Diphenyläthylendiamin (21). Während $(R_2AlN{=}CHPh)_2$ (17) nur die meso-Form liefert, entsteht aus der monomeren Si-Verbindung[75] 60a das dl-Produkt von 21 bzw. 25. Damit bestätigt sich meine Annahme (s. S. 21), daß bei 17 die bevorzugte Bildung der meso-Form durch die Assoziation und die sich daraus ergebenden sterischen Verhältnisse im Übergangszustand resultiert.

Anhand dieser Beispiele glaube ich klar gezeigt zu haben, wie sich die unterschiedliche metallische Substitution an C=N-Systemen auswirkt. Auf diesem Wege kann vermutlich die Reaktivität und Reaktionsrichtung von C=N-Systemen durch Metalle in vielfältiger Weise beeinflußt werden.

8. Halbstufenpotentiale

Auf der Basis dieser Kenntnisse schien es von Interesse zu sein, meßbare und damit vergleichbare Moleküleigenschaften zur Beschreibung des chemischen Reaktionsverhaltens zu gewinnen.

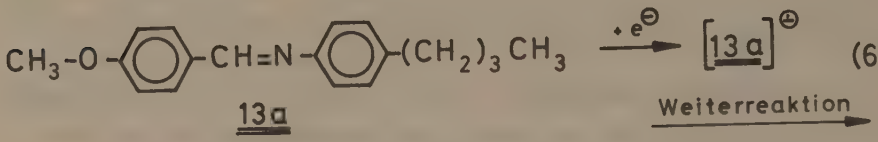
Eine wichtige Eigenschaft für die Reaktionen von C=N-Bindungen mit Alkalimetallen ist die Größe ihrer Elektronenaffinität, die mit den Halbstufenpotentialen korrelierbar[77] ist.

Über das polarographische Verhalten von Benzalanilin (1) wurde erst relativ spät berichtet. L. Holleck[78] fand in protischen Lösungsmitteln eine erste pH-abhängige Stufe bei niedrigerem Potential (< -1.3 V), die im alkalischen mit einer zweiten pH-indifferenten zusammenfiel (-1,3 V).

Ein elektrochemische Untersuchung in präparativem Maßstab an C=N-Verbindungen wurde kürzlich von L. Horner et.al.[79] publiziert. Durch Variation der Elektrolyseparameter wurden die optimalen Bedingungen zur elektrochemischen Hydrodimerisation von N-Benzyliden-p-Toluidin ermittelt. Das d,l/meso-Verhältnis betrug in den meisten Fällen ca. 0,9 - 1,1. Durch Coelektrolyse von Carbonylverbindungen ähnlichen Reduktionspotentials entstanden viccinale sekundäre Aminalkohole.

Die Elektrochemie von Flüssigkristallen untersuchte A.J. Bard[80] in aprotischen Lösungsmitteln mit Hilfe der cyclischen Voltametrie. Er wählte dafür das N-(p-methoxy-benzyliden)-p-n-butylanilin (13a), das in einem elektrischen Feld die typischen optischen Eigenschaften von flüssigen Kristallen zeigt (dynamic scattering). In DMF traten zwei Stufen (1. St. = -2,06 V; 2. St. = -2,6 V) auf. Das in

der ersten Stufe gebildete Radikalanion besaß eine Halbwertzeit von 4 sec. Während bei den elektrochemisch erzeugten Radikalanionen



(67)

ESR-Signale nachgewiesen werden konnten, ergab die Reduktion mit Alkalimetallen keine für ESR-Messungen genügend stabile Spezies.

Werte von Halbstufenpotentialen von Verbindungen des Typs 14 bzw. 14m (s. S.73) waren bisher nicht bekannt. Die Messungen wurden unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt, wie sie auch bei den präparativen Umsetzungen herrschten, denn wie stark der Einfluß des Lösungsmittels auf das Halbstufenpotential von z.B. Benzalanilin (1) ist, zeigt folgende Aufstellung:

	H_2O[78]	DMF[81]	THF
$E_{1/2}$ von 1	-1,3V	-1,83V	-1,93V

Hier diente THF als Lösungsmittel. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumperchlorat (n-Bu_4ClO_4) verwandt. Zur graphischen Auswertung der Stromspannungskurven nach Gl. 68 von Nernst und Ilković schrieb ich ein Programm (Basic), das neben dem Halbstufenpotential $E_{1/2}$, dem Diffusionsgrenzstrom i_{gr}, dem Durchtrittsfaktor $n \cdot \alpha$ auch einen Korrelationskoeffizienten (Korr. Koeff.) errechnete und mit dem die Übereinstimmung der Meßpunkte mit der Gl. 68 überprüft werden konnte.

$$E_{1/2} = E - \frac{0{,}059}{n} \log \frac{i_{gr} - i}{i} \qquad (68)$$

$E_{1/2}$ = Halbstufenpotential [V]

E = Potential, bezogen auf eine Referenzelektrode (SCE)

n = Zahl der pro Molekül übertragenen Elektronen

α = Durchtrittsfaktor (reversibel $\alpha = 1$)

i_{gr} = Diffusionsgrenzstrom

i = bei E fließender Strom

Die Stromspannungskurve liefert drei grundsätzliche Informationen, die Auskunft über den betreffenden Elektrodenvorgang geben können:

a) Das Halbstufenpotential $E_{1/2}$, das eine substanzcharakteristische Größe ist, ist unabhängig von der Konzentration des Depolarisators. Es steht in direktem Zusammenhang mit der Elektronenaffinität[77] und dem LUMO[77] des Depolarisators.

b) Den Grenzstrom i_{gr}, der von der Konzentration des Depolarisators in der elektrolysierten Lösung und von der Zahl der bei jedem Schritt aufgenommenen Elektronen abhängt.

c) Die Gestalt der Kurve, deren ansteigender Teil von unterschiedlicher Steilheit sein kann, woraus man Hinweise für eine Reversibilität des Prozesses erhält ($\alpha = 1$ = reversibel).

Neben der Reversibilität der Durchtrittsreaktion muß nach Auswertung mit der Gleichung von Nernst bzw. Ilković weiter eine Diffusionskontrolle vorliegen. Dies läßt sich aus der Abhängigkeit des Grenzstromes von der Höhe der Quecksilbersäule erkennen:

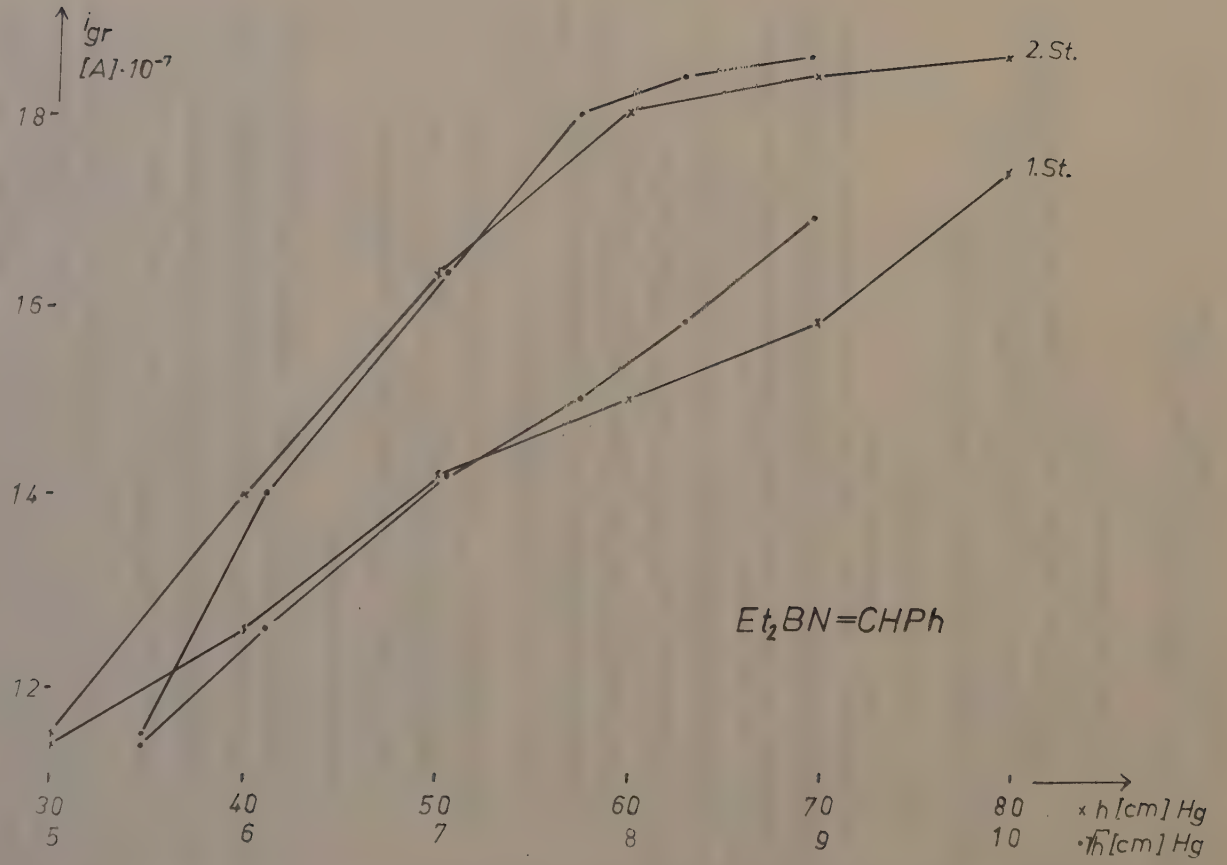


Abb. 1: Diffusionsgrenzstrom i_{gr} gegen h (Hg) xxx bzw. $\sqrt{h}$ ... von $(Et_2BN{=}CHPh)_2$

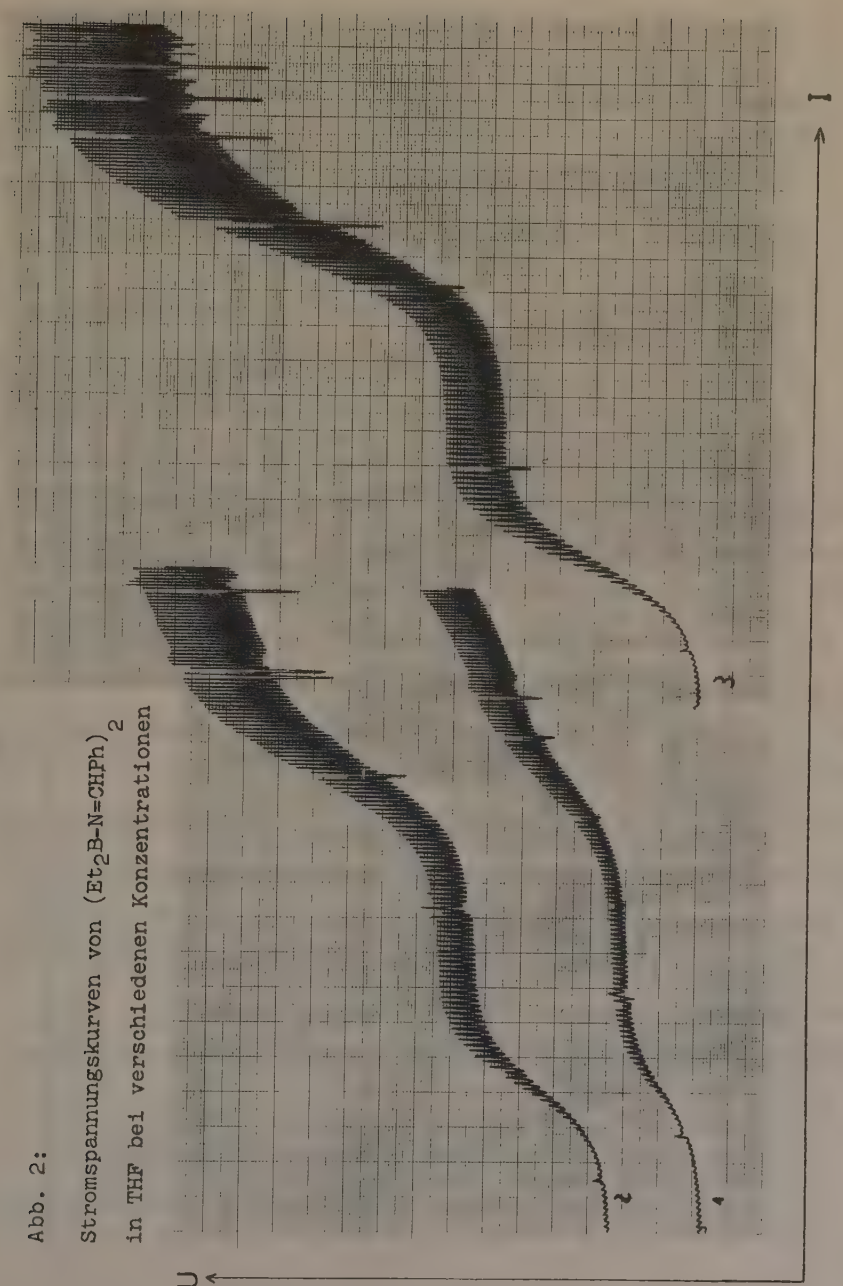


Abb. 2:
Stromspannungskurven von $(Et_2B\text{-}N{=}CHPh)_2$
in THF bei verschiedenen Konzentrationen

$$i_{gr} = \text{const.} \cdot h_{Hg}^{1/2} \qquad \text{(s. Abb. 1 .....)} \quad (69)$$

Liegt dagegen ein durch Adsorption kontrollierter Strom vor, gilt:

$$i_{gr} = \text{const.} \cdot h_{Hg} \qquad \text{(s. Abb. 1 xxxxx)} \quad (70)$$

h_{Hg} = Höhe der Quecksilbersäule in [cm]

$$\frac{i_{gr}}{c} = \text{const.} \quad (71)$$

Abb.: 2 läßt den typischen Verlauf der gemessenen Stromspannungskurven am Beispiel $(Et_2BN{=}CHPh)_2$ erkennen. Hier findet man eine Doppelstufe mit jeweils einem Elektronenübergang (s. Tab. 15 h). Voraussetzung ist dabei (das fordert Gl. 68) eine Diffusionskontrolle nach Gl. 69. Eine Überprüfung (Abb. 1) läßt allerdings nur für die 1. Stufe eine Linearität erkennen. Ähnliche Abweichungen fand ich bei (hier nicht weiter angeführt) den weiteren Messungen (Tab. 15). Es könnte dabei sowohl ein diffusions- als auch ein adsorptionskontrollierter Strom vorliegen.

Ein Vergleich der in Tab. 15 angegebenen Halbstufenpotentiale zeigt nur eine begrenzte Korrelation. Einfache Zusammenhänge, wie zum Beispiel mit den $\nu_{C=N}$-Valenzschwingungen, sind nicht zu erkennen. Innerhalb der Gruppen mit vergleichbaren chemischen Konstitutionen (a - e; f - i; j - m) ist die Reihenfolge der $E_{1/2}$ verschieden. So fordern die Elektronegativitäten der N-Substituenten bei (a - e; f - i):

$$C > H > B > Si > Al \qquad \text{(Elektronegativität nach Pauling)}$$

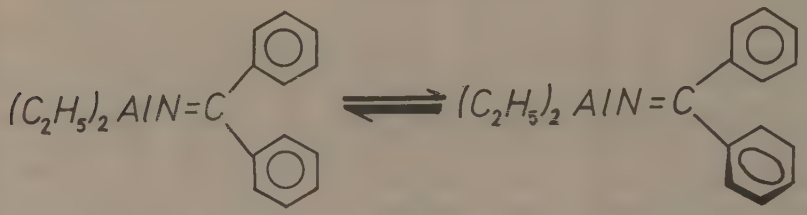
		$\nu_{C=N}$ [cm^{-1}]	$E_{1/2}$ [V] 1. Stufe	n·α	Korr. Koeff. [%]	$E_{1/2}$ [V] 2. Stufe	n·α	Korr. Koeff. [%]
a	$HN = CPh_2$	1600/1565	- 2,03	0.929	98,7	- 2,19	0.84	99.6
b	tC_4H_9N =	1637	- 2,39	0.72	99,6	——	——	——
c	Me_3SiN =	1642	- 2,15	0.72	99,7	- 2,34	0.8	99.1
d	Et_2BN =	1640/1780	- 2,11	0.63	99,7	——	——	——
e	Et_2AlN =	1600	- 1,83	1.0	99,7	- 2,18	0.56	98.9
f	$tC_4H_9N = CHPh$	1640	- 2,38	0.71	99,7	——	——	——
g	Me_3SiN =	1645	- 2,12	0.95	99,7	- 2,34	0.8	99.4
h	Et_2BN =	1642	- 2,05	1.05	99,6	- 2,4	0.7	99.6
i	Et_2AlN =	1637	- 2,19	0.55	99,8	——	——	——
j	$Ph_2AlN = CHPh$	1625	- 2,12	1.26	98,9	- 2,35	0.9	99.3
k	Et_2AlN =	1637	- 2,19	0.55	99,8	——	——	——
l	$(iPrO)_2AlN$=	1648	nicht reduzierbar bis -2.95 V					
m	$ClEtAlN$ =	1622	Red. St. von Cl					
n	$Et_2AlN=CHEt$		nicht reduzierbar bis -2.95 V					
o	" $+AlEt_3$							
p	$Et_2AlN=CH-CH=CHPh$	1610/1625	- 1,79	1.0	99,0	- 2,0	0.93	99.4
q	$Ph-N=CHPh$		- 1,93	0.9	99,7	- 2,31	0.82	99.0

Tabelle 15: C=N-Valenzschwingungsbanden, Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$, Durchtrittsfaktoren n·α und Korrelationskoeffizienten einiger C=N-Systeme

Für die Benzophenonketimine wurde jedoch folgende Spannungsreihe bestimmt:

$$C > Si > B > H > Al$$

Auffällig ist der außerordentlich niedrige Wert für die Al-substituierte Verbindung (e). Dies kann nicht allein auf das Vorliegen einer dimeren Struktur zurückgeführt werden, sondern vermutlich nehmen hier (e), anders als bei H,C,B,Si-Substitution (a - b), beide Phenylkerne an der Konjugation mit der C=N-Bindung teil.



Deutlich wird das beim Vergleich mit den Benzylidenderivaten (f - i). Neben einer Änderung der Spannungsreihe (1. Stufe) fällt besonders die Erhöhung des Halbstufenpotentials beim Diäthylaluminiumarylidenamid (i) auf, während die Werte von (f - n) im Vergleich mit denen von (b - d) relativ konstant bleiben. Bei (i) steht nur noch ein Phenylkern zur Verfügung, so daß ein entsprechend kürzeres delokalisiertes π-System resultiert. Dadurch wird die Elektronenaufnahme erschwert.

Eine im Vergleich zu (i) erleichterte Elektronenaufnahme läßt sich auch durch "Verlängerung" des π-Systems in der Seitenkette erreichen. Führt man eine C=C-Doppelbindung zusätzlich ein (p), so erreicht man eine ähnliche Verschiebung (ca. 400 mV) wie mit einem Phenylkern (vgl. e,i,p).

Den Einfluß "mesomerer" und "induktiver" N-Substituenten auf $E_{1/2}$ zeigt der Vergleich f mit q. Eine Mittellage nehmen g,h (Si, B) ein.

Ersetzt man in z.B. $R_2AlN{=}CHR'$ die Phenyl- gegen eine Alkylgruppe, so tritt keine Reduktion der C=N-Bindung mehr ein, worauf die Metallierung (Kap. 5) zurückzuführen ist.

Auch die Substituenten am Aluminium selbst (j - m) zeigen noch einen Einfluß auf die Elektronenaffinität der C=N-Bindung. Die stark induktiv (+I) wirkende RO-Gruppe (1) erniedrigt die Elektronenaffinität so stark, daß unter Meßbedingungen keine Reduktion erfolgt (bis -2,95V). Die Phenylgruppe dagegen erhöht im Vergleich zu C_2H_5 die Elektronenaffinität (j,k), während bei Cl-Substitution (m) die Stelle der höchsten Elektronenaffinität zum Al selbst wandert. Es zeigen sich die typischen zeitabhängigen Reduktionsstufen von Cl_2Al-.

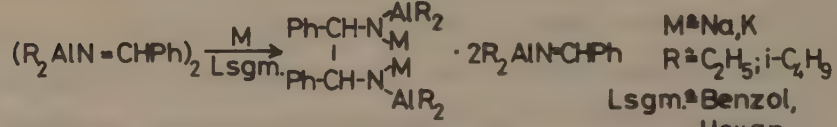
Die Übertragung der Erfahrungen von der elektrochemischen Reduktion auf die Reduktion mit Alkalimetallen ist nicht immer möglich. So konnte elektrochemisch nach Gl. 72 keine Abreaktion festgestellt werden. Versuche mit Kalium ergeben dennoch eine Umsetzung:

$$(iPrO)_2AlN{=}CHPh \xrightarrow[2^{o}Hydrol.]{1^{o}K/THF} \underline{\underline{24}} + \underline{\underline{21}} + \underline{\underline{28}} + \underline{\underline{29}} \quad (72)$$

Diese komplexen Zusammenhänge lassen sich aufgrund der Erfahrungen mit den hier erstmals vermessenen Verbindungen allein nicht ganz klären. Zur Lösung dieser Probleme sollten neben weiteren Messungen (z.B. cyclischer Voltametrie) ab-initio-Rechnungen Aussagen über den Einfluß der verschiedenen Metalle ermöglichen.

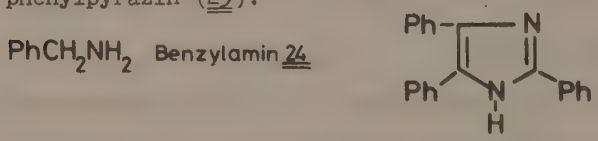
9. Zusammenfassung

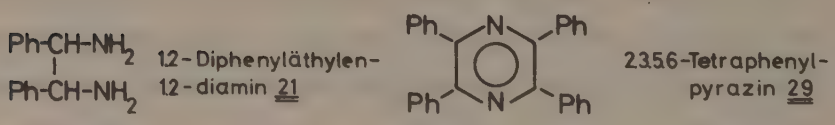
9.1. Es konnte erstmals gezeigt werden, daß ein Dialkylaluminium-arylidenamid (17) mit Kalium oder Natrium in unpolaren Lösungsmitteln unter C-C-Verknüpfung zu 23 abreagiert.



17 23

Nach der Hydrolyse erhält man ein primäres viccinales Diamin (21). Löst man dagegen 23 vor der Hydrolyse in polaren Lösungsmitteln, so erhält man unter Weiterreaktion zusätzlich noch Benzylamin (24), Triphenylimidazol (28) und Tetraphenylpyrazin (29).





9.2. Führt man die Umsetzung von 17 mit Kalium unmittelbar in polaren Lösungsmitteln durch (s. Tab. 10, S. 32), so erhält man in Abhängigkeit vom Lösungsmittel wechselnde Mengen an 21, 24, 28 und 29.

9.3. Untersucht wurde der Einfluß von Lewisbasen (MOR, $R_2AlNR'_2$, NaR) oder Lewissäuren (R_3Al) auf die Produktverteilung bei der Umsetzung von 17 mit Kalium in unpolaren Lösungsmitteln.

Es zeigte sich, daß jetzt zusätzlich Produkte entstehen, die sonst bei Einsatz von polaren Lösungsmitteln erhalten wurden.

9.4. Abweichend vom Reaktionsweg in 9.2 gelang es, 17 in die Tri-

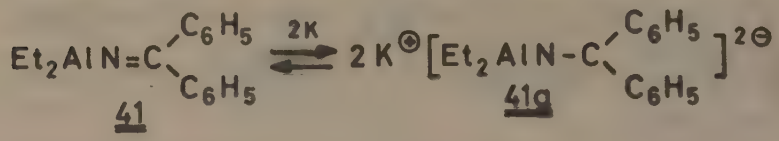
$$2K + [5\%\ C_{10}H_8] \xrightarrow[5\,\text{Tage}]{17} \underset{16a}{\left[K_2^{\oplus}\,[R_2AlN\text{-}CHPh]^{2\ominus}\cdot THF\right]} \downarrow 90\%$$

metallverbindung 16a (extrem langsames Zuführen von 17 zu Kalium, geringe Mengen Naphthalin als homogener Elektronenträger) zu überführen. Das extrem schwer lösliche 16a konnte durch Transmetallierung K → Li in eine ätherlösliche, für den präparativen Einsatz nutzbare K-Li-Al-Verbindung überführt werden. Umsetzungen mit den verschiedensten funktionellen Gruppen zeigen (s. S. 46), daß 16b ein wertvolles Ausgangsmaterial für präparative Synthesen ist.

9.5. Neun Metalle, Legierungen oder Metall/Metallsalz-Gemische unterschiedlichsten Reduktionspotentials wurden auf ihren Einfluß auf die C-C-Verknüpfung von 17 untersucht. Das Optimum an C-C-Verknüpfung zu 21 zeigte das gerade noch reaktive (Reaktionszeit 14 Tage) Gemisch Mg/MgX_2 (X = Br, J). Wurde feinst verteiltes Magnesium eingesetzt, so verkürzte sich zwar die Reaktionszeit auf ein Zehntel, jedoch stieg dabei unter Verminderung der C-C-Verknüpfung der Anteil an Benzylamin. Ähnlich verhielten sich die elektropositiveren Metalle, wobei der Anteil an Heterocyclen regelmäßig größer war.

9.6. Dialkylaluminiumbenzophenonimin (41) gibt bei der Umsetzung mit Kalium kein C-C-Verknüpfungsprodukt, sondern es erfolgt

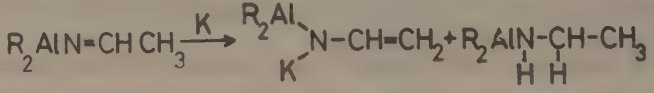
sehr leicht die Addition von zwei Äquivalenten Metall (41a). Nach der Umsetzung mit p-Me-Benzaldehyd wurde nicht das mögliche Additionsprodukt 1.2.2-Triphenyl-1-hydroxy-2-aminoäthan gefunden, sondern



41 41a

41a regeneriert sich unter Metallabspaltung zu 41, wobei der p-Me-Benzaldehyd mit dem Metall vollständig unter C-C-Verknüpfung zu 45 reagiert.

9.7. Bei Diisobutylaluminiumalkylidenamiden ist die Elektronenaffinität des π-Systems stark verringert, die C-C-Verknüpfung erfolgt nur noch in untergeordnetem Maße.



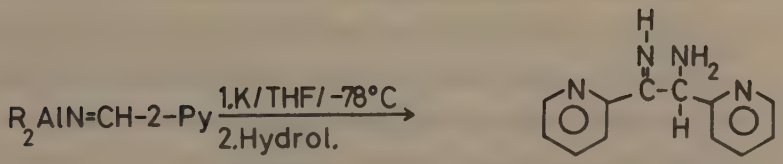
R-i-C_4H_9 2 : 1

14d 14e

Als Hauptreaktion findet eine Substitution des Azaallyl-wasserstoffs durch Metall statt. Der Wasserstoff wird dabei nicht frei, sondern 14d fungiert als Wasserstoffakzeptor unter Bildung von Al-Amiden.

9.8. Dialkylaluminiumallylidenamide (52) polymerisieren beim Umsatz mit elektropositiven Metallen, während das erstmals dargestellte Aluminium-2-pyrilydenamid (55) bei 1:1-Reaktion mit Kalium neben polymeren Produkten auch C-C-Verknüpfung

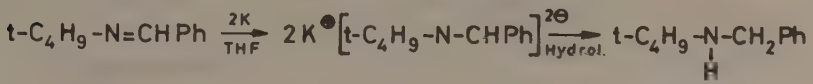
ergab. Das Hydrolyseprodukt liegt bei RT in der stabilen



55 57

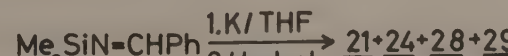
Imin-amin-Form 57 vor.

9.9. Es konnte gezeigt werden, daß neben der C-Substitution auch die N-Substitution einen wesentlichen Einfluß auf das Reaktionsverhalten von Verbindungen des Typs PhCH=NR mit Metallen hat. Bei R = Phenyl erfolgt ausschließlich C-C-Verknüpfung. Beim nur induktiv wirkenden R = t-C_4H_9 wird das Metall (ohne C-C-Verknüpfung) addiert.



58 58a

Der Einfluß der mesomer wirkenden Me_3Si-Gruppe auf die Produktverteilung wurde untersucht und mit R = $AlEt_2$ verglichen.



Es zeigte sich, daß die Neigung zur C-C-Verknüpfung bei RN=CHPh in Abhängigkeit von R,

$$t\text{-}C_4H_9 < R_2Al < R_3Si < Ph$$

zunimmt.

9.10. Es wurden die Halbstufenpotentiale von 16 verschiedenen H-, B-, Al-, Si-substituierten C=N-Systemen vergleichbarer Struktur vermessen. Die festgestellten ein- oder zweistufigen Elektronenübergänge finden im Bereich von -1,8 V bis -2,4 V statt. Die sich aus den Halbstufenpotentialen ergebenden Zusammenhänge wurden diskutiert.

B. Experimenteller Teil

10. Allgemeine Hinweise

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen metallorganischen Verbindungen sind gegenüber Sauerstoff und Wasser empfindlich. Alle Operationen wurden deshalb unter Schutzgas (Argon) in getrockneten Apparaturen durchgeführt.

10.1. Lösungsmittel

Die Lösungsmittel Äther, THF, Benzol und Hexan wurden über $CaCl_2$ bzw. Natriumdraht vorgetrocknet und anschließend in einer Umlaufapparatur über K/Na-Legierung absolutiert.

1.2-Dimethoxyäthan wurde nach dem Vortrocknen mit KOH über Lithium-tetrahydroaluminat destilliert. TMÄD wurde destilliert. DMF wurde destilliert und über Molekularsieben absolutiert.

10.2. Analysenverfahren

10.2.1. Die C-, H-, N-, O- und Mol-Gewichts-Bestimmungen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Fa. Dornis & Kolbe, Mülheim-Ruhr, durchgeführt.

10.2.2. Metallbestimmungen

Aluminium

a) Maßanalytisch:

Der Al-Gehalt wurde entweder nach [82] oder komplexometrisch nach [83] bestimmt.

b) Roentgenfluoreszenz[84]:

Als eine weitere quantitative Methode zur Metallbestimmung (Al, K) steht die Roentgenfluoreszenzanalyse zur Verfügung. Dabei wird die Substanz eingewogen (ca. 50 mg), in z.B. Dioxan/HNO_3 gelöst und gegen einen inneren Standard (EisenIIIacetylacetonat) roentgenfluoreszenzspektrometrisch analysiert.
(SRS-1-Sequenz-Roentgenspektrometer, Siemens.)

Alkalimetalle, Bor

a) Photometrisch

Die Elemente B, Li, Na, K wurden (auch nebeneinander) mit dem Flammenspektralphotometer PMQII / Zeiss (Emission) quantitativ bestimmt.

b) Maßanalytisch

Der Alkalimetallgehalt wurde, soweit nicht andere Elemente störten, durch Titration mit 0,1n H_2SO_4 gegen Phenolphthalein bestimmt.

10.2.3. Bestimmung der Alkylaluminiumgruppen

Zur quantitativen Bestimmung der am Aluminium gebundenen Alkyle (C_2H_6, i-C_4H_9, n-C_4H_9) wurde eine definierte Einwaage mit 2-Äthylhexanol-1 protolysiert, das Gas aufgefangen und massenspektrometrisch analysiert. (CEC 103-Massenspektrometer im on-line-Betrieb.)

10.2.4. Spektren

IR-Spektren wurden mit den Perkin Elmer-Spektrometern 521 und 125 vermessen.

Die ^{1}H-NMR-Spektren wurden mit den Varian-Geräten A60 und HA 100 gemessen.

Die GC-Bedingungen sind in Tab. 15, S. 156 zusammengestellt.

11. Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

11.1. Nitrile

Die käuflichen Nitrile Benzonitril, Cyclohexylcarbonitril und Acetonitril wurden über Diäthylbutoxyaluminium getrocknet (3 h, 60°C) und anschließend destilliert. 2-Pyridincarbonitril wurde über Molekularsieben getrocknet und destilliert. Methacryl-, Acryl- und Crotonitril wurden über $CaCl_2$ getrocknet und destilliert. Zimtsäurenitril wurde unter Argon zerstoßen und dann eingesetzt.

11.2. Ald- und Ketimine

a) Benzalanilin (1) wurde nach [85] dargestellt. Ausbeute 86,9 % vom Schmp. 53-54°C (Lit.[85]: 54°C).

b) N-Benzyliden-t-butylamin (58)

75,1 g (1,0 Mol) t-C_4H_9-NH_2 wurden in 100 ml C_2H_5OH (96%) vorgelegt und innerhalb von 3 h bei RT 106,0 g (1,0 Mol) PhCHO in 100 ml C_2H_5OH zugetropft. Nach weiteren 3 Stunden wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rohrückstand destilliert. Ausbeute: 126,0 g (78,1 %) N-Benzyliden-t-butylamin (58) vom Sdp. 56°C/0,1 Torr und 99,4% Reinheit (GC 7).

IR: $\nu_{C=N}$ = 1640 K

c) Diphenylketimin[86]

Zu einer Lösung von PhMgBr [157,0 g (1,0 Mol) PhBr und 26,7 g (1,1 Mol) Mg] in 600 ml Äther wurden 900 mmol (95,4 g) Benzonitril in 4 h zugetropft. Nach weiteren 18 h bei Ätherrückfluß wurde das Reaktionsgemisch langsam unter Kühlung mit 192,0 g (6,0 Mol) abs. CH_3OH protolysiert, vom Niederschlag abfiltriert und das Filtrat destilliert.

Ausbeute: 109,1 g (67 %) vom Sdp. 95°C/10^{-3} Torr

Gef.: n_D^{20} = 1,6188 (lit.[86]: n_D^{20} = 1,6191)

IR: $\nu_{C=N}$ = 1565/1600 K

d) N-t-Butyl-benzophenonimin[87]

Zu einer Lösung von 31,0 g (170,3 mmol) Benzophenon und 124,1 g (1,7 Mol) t-Butylamin in 1 l Benzol wurden bei 0°C 19,4 g (102 mmol) $TiCl_4$ in 150 ml Benzol getropft (1 h). Nach weiteren 2 Tagen wurde abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Es blieb 24,0 g orange-weißer Rückstand, der am HV destilliert wurde.

Ausbeute: 21,0 g (52 %) N-t-Butylbenzophenonimin vom Schmp.: 36°C

$C_{17}H_{19}N$ (237,2); Mol.-Masse: 237 (Vapor. in Benzol)

Ber.: C 86,10%; H 8,10%; N 5,90%

Gef.: C 86,12%; H 8,09%; N 5,88%

Ir (KBr): $\nu_{C=N}$ = 1640 K

11.3. Metallorganische Verbindungen

Dialkylaluminiumhydride R_2AlH (R = C_2H_5, i-C_4H_9, n-C_4H_9) und Aluminiumtrialkyle AlR_3 (R = C_2H_5, i-C_4H_9) waren vorhanden und wurden vor der Reaktion im Hochvakuum (10^{-3} Torr) destilliert. Tetraäthyldiboran*), Hexamethyldisilazan und Trimethylchlorsilan waren vorhanden und wurden vor Gebrauch unter Argon destilliert.

N-Diäthylaluminiumdiäthylamid war vorhanden.

---

*) Für die freundliche Überlassung danke ich Herrn Priv.-Doz. Dr. Köster, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.

Kalium-tert.-butanolat der Fa. Dynamit Nobel AG, Troisdorf, wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

K- bzw. Na-methylat wurde durch Umsetzung von abs. Methanol mit K bzw. Na in Diäthyläther (Abfiltrieren, Trocknung bei 10^{-3} Torr) dargestellt.

11.3.1. Dialkylaluminium-alkyliden- und -arylidenamide

Die nachstehende Vorschrift gilt, soweit nicht anders beschrieben, für die Darstellung aller Dialkylaluminium-alkyliden-, -arylidenamide. Die Isolierung aus dem Reaktionsgemisch erfolgte je nach Art der Verbindung durch Destillation oder Kristallisation.

a) Diäthylaluminiumbenzylidenamid[29] (17a)

Zu 103,0 g (1,0 Mol) Benzonitril in 100 ml Hexan wurden innerhalb von 4 h bei ca. 0°C 94,6 g (1,1 Mol) Et_2AlH in 300 ml Hexan getropft. Nach weiteren 2 Stunden bei 50°C wurde auf -78°C gekühlt, die auskristallisierte Verbindung mit einer Kühlfritte (G3) abfiltriert und bei 10^{-3} Torr getrocknet.

Ausbeute: 158,6 g (84 %) 17a vom Schmp. 74-76°C

$C_{11}H_{16}$ Al N (189,1); Ber.: Al 14,3 Gef.: Al 14,1

IR (KBr): $\nu_{C=N}$ = 1637 K

Analog wurde $[(i\text{-}Bu)_2AlN{=}CHPh]_2$ (17b) dargestellt. Bei gleichem Ansatz wurden 198,0 g (81%) 17b isoliert.

$C_{15}H_{24}$ Al N (245,1); Ber.: Al 11,0 Gef.: Al 10,7

IR (KBr): $\nu_{C=N}$ = 1637 K

b) Diisobutylaluminiumcyclohexylmethylidenamid (14c)

Ansatz: 109,0 g (1,0 Mol) Cyclohexylcarbonitril
156,2 g (1,1 Mol) Diisobutylaluminiumhydrid
500 ml Hexan

Ausbeute: 216,6 g (86 %) 14c vom Schmp. 98°C

$C_{15}H_{30}$ Al N (251,2); Ber.: Al 10,8 Gef.: Al 10,2

Alkoholyse: 942,0 mg (3,75 mmol) 14c lieferten 153,1 Nml (6,84 mmol) C_4H_{10}, d.s. 91,1 %.

IR (KBr): $\nu_{C=N}$ = 1665 K

c) Diisobutylaluminiumpropylidenamid (14d)

Ansatz: 4,1 g (1,0 Mol) Propionitril
156,2 g (1,1 Mol) Diisobutylaluminiumhydrid
400 ml Hexan

Ausbeute: 162,4 g (89 %) 14d vom Sdp. 105-109°C / 10^{-3} Torr

$C_{11}H_{24}$ Al N (197,3); Ber.: Al 13,6 Gef.: Al 13,3

IR: $\nu_{C=N}$ = 1670 K

11.3.2. Aluminiumtrihydrid[88)]

Zu einer Suspension von 6,3 g (165,8 mmol) $LiAlH_4$ in 1 l Diäthyläther wurden portionsweise 11,3 g (82,9 mmol) $ZnCl_2$ gegeben. Nach 4 h wurde der weiße Niederschlag abgetrennt, die Lösung auf 200 ml eingeengt und sofort weiter umgesetzt.

11.3.2.1. Diisopropoxialuminiumhydrid

Zu der AlH_3-Lösung (5.8 mmol) in 200 ml Äther wurden in 1,5 h bei 0°C 19,8 g (330,0 mmol) abs. Isopropanol getropft. Das Reaktionsgemisch wurde noch auf 40°C erwärmt, bis die H_2-Entwicklung beendet war (ca. 2 h), das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand im HV destilliert.

Ausbeute: 18,5 g (77 %) Diisopropoxialuminiumhydrid vom Sdp. 95-100°C / 10^{-3} Torr.

C_6H_{15} Al O_2 (146,0); Ber.: Al 18,5 Gef.: Al 18,4

Alkoholyse: 871,5 mg Diisopropoxialuminiumhydrid ergeben 131,4 Nml H_2, d.s. 98 %.

11.3.2.1.1. Diisopropoxialuminiumbenzylidenamid

Zu einer Lösung von 6,3 g (61,2 mmol) Benzonitril in 60 ml Hexan wurden bei RT innerhalb 0,75 h 8,9 g (61,0 mmol) Diisopropoxialuminiumhydrid in 40 ml Toluol getropft. Nach 1 h bei 50°C wurde das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen.

Ausbeute: 12,6 g (83 %) nichtdestillierbarer und -kristallisierbarer Rückstand an Diisopropoxialuminiumbenzylidenamid.

$C_{13}H_{20}$ Al O_2 N (249,1); Ber.: Al 10,8 Gef.: Al 10,5

IR (Nujol): $\nu_{C=N}$ = 1648 K, i-Pro-O-,

11.3.2.2. Diphenylaluminiumhydrid

Zu einer Lösung von 40,0 g (155,0 mmol) Triphenylaluminium in 300 ml Benzol wurden 3,8 g (79,2 mmol) $AlH_3 \cdot 0{,}24\ (C_2H_5)_2O$ (Verhältnis errechnet durch Bestimmung von $H^{\ominus}$) (Mol.-Gew. 48) fest zugefügt und unter Rückfluß gehalten, bis sich alles gelöst hatte (2 h). Das Reaktionsgemisch wurde i.Vak. eingeengt und der Rückstand aus Hexan / Toluol (~ 1:1) bei -20°C umkristallisiert.

Ausbeute: 28,0 g (99 %) Diphenylaluminiumhydrid vom Schmp. 155-157°C

$C_{12}H_{11}$ Al (182,0); Ber.: Al 14,8 Gef.: Al 14,6

Alkoholyse: 776,3 mg Diphenylaluminiumhydrid ergeben 93,7 Nml H_2, d.s. 98 %.

11.3.2.2.1. Diphenylaluminiumbenzylidenamid

Zu einer Lösung von 19,1 g (185,4 mmol) Benzonitril

in 100 ml Toluol wurden bei RT innerhalb 3 h 34,0 g (186,8 mmol) Diphenylaluminiumhydrid in 200 ml Toluol (gelöst) getropft. Die orange Lösung wurde noch 0,5 h bei 50°C gehalten, im Vakuum wurden ca. 200 ml Toluol abgezogen, ca. 150 ml Hexan zugefügt und die bei 0°C ausgefallenen Kristalle abfiltriert, mit kaltem Hexan gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 18,7 g (36 %) Diphenylaluminiumbenzylidenamid vom Schmp. 215-217°C.

$C_{19}H_{16}$ Al N (285,1); Ber.: C 79,98 H 5.67 Al 9.47 N 4.91
Gef.: C 79,84 H 5,70 Al 9.5 N 4.95

Ir (KBr): $\nu_{C=N}$ = 1618 K, Phenylabsorption.

11.3.3. Diäthylaluminiumzimtaldimid (52)

Zu 9,5 g (116 mmol) Diäthylaluminiumhydrid in 100 ml Hexan wurden bei -20°C innerhalb 2 h 12,9 g (100,0 mmol) Zimtsäurenitril in 100 ml Hexan/Toluol (1:1) getropft, 12 h bei RT nachgerührt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der gelbe, feste Rückstand wurde in wenig Hexan aufgenommen und bei -80°C gehalten. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert (Kühlfritte).

Ausbeute: 5,3 g (25 %) 52

$C_{13}H_{18}$ Al N (215,1); Ber.: Al 12,6 Gef.: Al 12,1

Ir (KBr): $\nu_{C=N}$ = 1610, 1625 K

^{1}H-NMR (100 MHz) (C_6D_6): $(\overset{⑤}{CH_3}\text{-}\overset{⑥}{CH_2})_2\overset{①}{Al}N=\overset{③}{CH}\text{-}\overset{④}{CH}=\overset{②}{CH}\text{-Ph}$ (trans)

	①	②	③	④	⑤	⑥
τ(TMS):	1,5d	2,8m	3,22m	3,44d	8,44	9,44
Integr. Ber.:	1	5	1	1	6	4
Gef.:	0,7	5,6	1,9		5,5	4,3

11.3.4. Diisobutylaluminium-allyliden-, -methallyliden-, -crotyliden-amide (52)

wurden analog 11.3.3 dargestellt. Die IR-Spektren der nach Destillation im HV erhaltenen Verbindungen waren mit Vergleichsspektren[89] identisch. Zur Vermeidung der Polymerisation wurden die Verbindungen bei -20°C aufbewahrt.

11.3.5. Diäthylaluminiumbenzophenonimid[90] (41)

Zu 55,4 g (306,1 mmol) Diphenylketimin (s. 11.2, c)) in 100 ml Hexan wurden bei RT 38,4 g (336,7 mmol) Aluminiumtriäthyl in 200 ml Hexan getropft (2 h). Weiter wurde die Reaktionsmischung 18 h bei 80°C zur Nachreaktion gerührt, das Hexan im Vakuum abgezogen und der gelblich viskose Rückstand in wenig Hexan aufgenommen. Bei -78°C kristallisierten:

Ausbeute: 46,4 g (57 %) 41 vom Schmp. 114°C (Lit.[90]: 115°C)

$C_{17}H_{20}$ Al N (265,1); Ber.: Al 10,2 Gef.: Al 9,9

IR (KBr): $\nu_{C=N}$ = 1600 K

11.3.6. Trimethylsilizium-ald- und -ketimide

a) Trimethylsiliziumbenzaldimid[70,74] (60a)

Zur Darstellung wurden 19,8 g (88,0 mmol) Natriumbenzyliden-amido-triäthylborat[70] in 300 ml Benzol gelöst und 9,6 g (88,0 mmol) Trimethylchlorsilan in 50 ml Benzol zugetropft (RT, 1 h). Nach Abtrennen des Niederschlags (NaCl) erhält man durch Destillation des Filtrats:

Ausbeute: 9,66 g (63 %) 60a vom Sdp. 65-71°C / 3 Torr von 99.0 % Reinheit, GC(10)

Ir: $\nu_{C=N}$ = 1645 K (identisch mit Angaben von [74])

b) Trimethylsiliziumbenzophenonimid[74)]

81,0 g (550,0 mmol) Hexamethyldisilazan in 200 ml Benzol wurden mit 21,5 g (550,0 mmol) $NaNH_2$ so lange unter Rückfluß gekocht, bis die NH_3-Entwicklung beendet war. Diese Lösung wurde zu 70,0 g (385,0 mmol) Benzophenon in 300 ml Benzol getropft (4 h). Die Nachreaktion erfolgte unter Rückfluß 15 h. Nach dem Abziehen des Benzols ergab die Destillation des Rückstandes:

Ausbeute: 45,8 g (47 %) vom Sdp. 100°C / 0,1 Torr
von 98,2 % Reinheit (GC 11)

IR: $\nu_{C=N}$ = 1642 K, Übereinstimmung mit Angaben von [74)]

11.3.7. Diäthylbor-ald- und -ketimide

a) Diäthylborbenzylidenamid

Die Darstellung erfolgt nach Angaben in 11.3.1.

Ansatz: 11,3 g (100,0 mmol) Benzonitril
7,3 g (103,0 mmol) $(Et_2BH)_2$
70 ml Hexan

Bei -30°C kristallisierten:

Ausbeute: 13,2 g (76 %) Diäthylborbenzylidenamid vom Schmp. 92-94°C

$C_{11}H_{16}$ B N (172,9); Ber.: B 6,25 Gef.: B 6,33

Ir (KBr): $\nu_{C=N}$ = 1642 K (identisch mit Vergl. [91)])

b) Diäthylborbenzophenonimid

Zu 10,0 g (39,5 mmol) Trimethylsiliziumbenzophenonimid in 50 ml Hexan wurden bei -80°C 5,2 g (49,8 mmol) $(C_2H_5)_2BCl$ in 10 ml Hexan getropft (1 h). Die gelbe Lösung entfärbt sich. Zur Vertreibung des Trimethylchlorsilans wurde weitere 18 h bei 80°C gerührt und dann das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen. Der feste Rück-

stand wurde in 30 ml Hexan aufgenommen und bei -20°C kristallisierten:

Ausbeute: 3.3 g (34 %) Diäthylborbenzophenonimid
vom Schmp. 198-200°C

$C_{17}H_{20}$ B N (249,0); Ber.: B 4,34 Gef.: B 4,22

IR (KBr): $\nu_{C=N}$ = 1640/1780 K

12. Umsetzung von 17 mit Alkalimetallen in unpolaren Lösungsmitteln

a) {1.2-Diphenyl[N,N'-dikalium-N,N'-bis-diäthylaluminium)]-1.2-diamidoäthan·bis(diäthylaluminiumbenzylidenamid)} (23a)

Eine Lösung von 12,1 g (64,0 mmol) Diäthylaluminiumbenzylidenamid (17a) in 100 ml Benzol wurden mit 2,5 g (64,1 mmol) frisch geschnittenen Kalium-Stücken versetzt und mit einem Magnetrührer stark gerührt. Das Kalium färbt sich an den Schnittflächen rasch rot. Nach 2 Tagen wurden 1,2 g (30,8 mmol) Kalium, d.h. 52 % K-Umsatz, entfernt, der orange-gelbe Niederschlag abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 13,1 g (98 %) 23a vom Schmp. 65-70° (Zers.)

$C_{44}H_{64}Al_4K_2N_4$ (834,7); Ber.: Al 12,95 K 9,35
Gef.: Al 12,5 K 9,71
d.s. K/Al = 1:1,86 (Ber.: 1:2)

Alkoholyse: 1,0974 g Einwaage ergeben 234,8 Nml (10,48 mmol) C_2H_6, d.s. 12,6 % C_2H_6 (ber.: 12,5 %)

IR (KBr): $\nu_{C=N}$ = 1640 K, Phenylabs., al-C 600-650 K, al-C_2H_5 925, 950, 985 K

b) {1.2-Diphenyl[N,N'-dinatrium-N,N'-bis(diäthylaluminium)]-1.2-diamidoäthan·bis(diäthylaluminiumbenzylidenamid)}(23b)

Versuchsdurchführung nach 12.1. a).

Ansatz: 5,2 g (27,5 mmol) Diäthylaluminiumbenzylidenamid (17a)
0,63 g (27,4 mmol) Natrium
50 ml Benzol

Reaktionszeit: 4 Tage, danach 300 mg (48 %) nicht umgesetztes Na

abgetrennt. Gelber Niederschlag abfiltriert, mit Hexan gewaschen:

Ausbeute: 3,8 g (69 %) 23b vom Schmp. 110-115°C (Zers.)

$C_{44}H_{64}Al_4Na_2N_4$ (802,5); Ber.: Al 13,5 Na 5,73 Na/Al = 1/2

Gef.: Al 13,2 Na 5,82 d.s. Na/Al = 1/1,93

c) {1.2-Diphenyl[N,N'-dikalium-N,N'-bis(diisobutylaluminium)]-1.2-diamidoäthan·bis(diisobutylaluminiumbenzylidenamid)} (23c)

Versuchsdurchführung nach 12.1, a).

Ansatz: 28,0 g (114,3 mmol) Diisobutylaluminiumbenzylidenamid (17b)

2,5 g (64,1 mmol) Kalium

200 ml Hexan

Nach 3 Tagen wurde der Überschuß an Kalium (0,4 g ≙ 10,2 mmol) entfernt, d.s. 47,0 % Kalium-Umsatz bezogen auf 17b.

Ausbeute: 27,4 g (90 %) 23c vom Schmp. 55-60°C (Zers.)

$C_{60}H_{96}Al_4K_2N_4$ (1060,7); Ber.: Al 10,2 K 7,35 K/Al = 1/2

Gef.: Al 9,7 K 7,82 K/Al = 1/1,8

Ir (KBr): $\nu_{C=N}$ = 1640 K, Phenylabsorption, δ-CH_3 1355, 1375 K

d) {1.2-Diphenyl[N,N'-dinatrium-N,N'-bis(diisobutylaluminium)]-1.2-diamidoäthan·bis(diisobutylaluminiumbenzylidenamid)} (23d)

Versuchsdurchführung nach 12.1, a).

Ansatz: 14,0 g (57,1 mmol) Diisobutylaluminiumbenzylidenamid (17b)

1,3 g (56,5 mmol) Natrium

100 ml Hexan

Nach 7 Tagen nicht umgesetztes Na entnommen, hydrolysiert und mit

0,1 N H_2SO_4 titriert: 28,1 mmol (51 % Umsatz bezogen auf 17b).
Gelber Niederschlag abfiltriert.

Ausbeute: 10,5 g (85 %) 23d vom Schmp. 105-110°C (Zers.)

$C_{60}H_{96}Al_4Na_2N_4$ (1026,7); Ber.: Al 10,5 Na 4,48 Na/Al = 1/2

Gef.: Al 10,7 Na 4,73 d.s. Na/Al = 1/1,93

Ir (KBr): $\nu_{C=N}$ = 1640 K, Phenylabs., δ-CH_3 1355, 1375 K

12.1. Hydrolyseprodukte von $[M_2(R_2AlN\text{-}\underset{|}{C}HPh)_2 \cdot 2\,R_2AlN{=}CHPh]$ (23c)

16,1 g Nd: 23c (R = i-C_4H_9, M = K) (15,2 mmol) werden fest zu 200 ml ca. 2n H_2SO_4 gegeben (unter Argon), kurz auf 50-60°C erwärmt und nach dem Abkühlen erschöpfend ausgeäthert. Die vereinigten sauren Ätherphasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert.

Rückstand: 5,0 g viskos. Die Destillation im Vakuum mit einer Mikrodestille ergab:

Ausbeute: 3,0 g (28,3 mmol) (93 %) PhCHO vom Sdp. 72-76°C/13 Torr.
IR identisch mit Vergleichsspektrum

Die saure wässrige Phase wurde mit NaOH alkalisch eingestellt (pH ca. 12), mit NaCl gesättigt und erneut mit Äther extrahiert. Nach dem Abziehen des Äthers ergaben sich 3,3 g gelbliche Kristalle (Fp: 109-113°C) Rohausbeute.

Ausbeute: 2,9 g (13,7 mmol) (90 %) 21, meso-1.2-Diphenyläthylen-1.2-diamin vom Schmp. 115°C (Hexan/C_2H_5OH = 10:1)
(Lit.[92]: 118-119°C)

Hydrolyseprodukte von 23 in Abhängigkeit von R und M

R	M	g 23 (mmol)	g 21 (mmol)	g 20 (mmol)	21/20 (ber. 1/2)
C_2H_5	K	20,5 (24,6)	4,5 (21,2)(96%)	4,1 (38,7)(79%)	1/1,8
C_2H_5	Na	30,8 (38,4)	7,1 (35,5)(87%)	6,6 (62,3)(81%)	1/1,9
i-C_4H_9	K	16,1 (15,2)	2,9 (13,7)(90%)	3,0 (28,3)(93%)	1/2,1
i-C_4H_9	Na	14,7 (14,3)	2,4 (11,3)(79%)	2,2 (20,8)(73%)	1/1,8

12.2. Hydrierung von 23 (Gl. 17)

Zu einer Lösung von 9,2 g (66,7 mmol) $NaAlEt_3H$ in 150 ml Benzol wurden fest 14,5 g (17,4 mmol) $\left[[(C_2H_5)_2AlKN\text{-}CHPh]_2 \cdot 2(C_2H_5)_2AlN{=}CHPh \right]$ (23a) portionsweise gefügt und weitere 15 h bei 50°C gerührt. Die rot-schwarze Lösung wurde in ca. 200 ml 1 N KOH hydrolysiert, mit NaCl gesättigt und erschöpfend ausgeäthert. Die vereinigten Ätherphasen wurden getrocknet (Na_2SO_4) und das Lösungsmittel abdestilliert. Der flüssige Rückstand (7,8 g) wurde in wenig Benzol aufgenommen: GC (6).

		GC (Fl-%)		d.s.Ausgangssubstanz 17a (mmol)		% d.Th.
24	Benzylamin	47,5	≙	34,6	≙	99,5
21	1.2-Diphenyl-äthylendiamin	38,7	≙	29,5	≙	81,8

∑ der gefundenen organischen Reste: 63,1 mmol, d.s. 91,3% d. Th.

12.3. Alkalische Hydrolyse von 23 zu 25 (Gl. 18)

5,2 g (6,2 mmol) von $\left[[(C_2H_5)_2AlKN\text{-}CHPh]_2 \cdot 2(C_2H_5)_2AlN{=}CHPh \right]$

(23a) werden in 5 ml H_2O hydrolysiert. Die alkalische wässrige Phase wird erschöpfend ausgeäthert, die Ätherphase über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotavapor abgezogen, 2,1 g fester Rückstand.

Ausbeute: 1,9 g (80%) 25 v. Schmp. 164°C (Hexan/Toluol ≈ 10/1)
Lit.[93]: 164°C meso; 154°C d,l)

$C_{28}H_{24}N_2$ (388,2)

MS (70eV): m/e = 194 ($M^+/2$)

IR (KBr): sehr ähnlich mit $PhCH_2N{=}CHPh$ (Sadtler)

^{1}H-NMR (60 MHz), D'-THF): $(\overset{②}{Ph}\text{-}\overset{③}{CH}\text{-}\overset{①}{N}{=}\overset{②}{CH}Ph)_2$ 25

τ (TMS):		① 2,15	② 2,5-2,9	③ 5,37
Integr.	ber.	2	20	2
	gef.	2,0	20,2	1,8

Zum ^{1}H-NMR-Spektrum der d,l-Form von 25 s. S. 152.

13. Reaktion von 17a mit Kalium unter Zusatz von Lewissäuren bzw.-basen

a) Zusatz der Lewissäure Triäthylaluminium

Eine Lösung von 36,3 g (192,1 mmol) Diäthylaluminiumbenzylidenamid (17a) in 300 ml Hexan wurde unter Rührung langsam mit 21,9 g (192,1 mmol) Aluminiumtriäthyl versetzt. (IR: $\nu_{C=N}$ = 1630 K, unbeeinflußt 1637 K). Es wurden 7,5 g (192,3 mmol) Kalium zugefügt. Nach 4 h (Kalium in Lösung) wurde die Reaktionsmischung mit 300 ml 2n H_2SO_4 (+ wenig C_2H_5OH) hydrolysiert. Die saure Phase wurde erschöpfend mit Äther ausgezogen, die wässrige Phase mit KOH alkalisch eingestellt (ca. pH 12) und ebenfalls ausgeäthert. Nach dem Trocknen der Ätherphasen (Na_2SO_4) wurde das Lösungsmittel abdestilliert.

Saure Phase (Rückstand): 1,5 g, braun, viskos, nicht untersucht (Geruch nach Benzaldehyd)

Alkal.Phase (Rückstand): 16,7 g, gelblich, flüssig

Die Destillation des alkalischen Rückstandes ergab:

1. Fraktion: 3,0 g Benzylamin (24) vom Sdp. 75°C/13 Torr
   IR: identisch mit Vergleichsspektrum
2. Fraktion: 4,4 g, fest, 1.2-Diphenyläthylendiamin (21) vom Fp. 110-115°C
   $C_{14}H_{16}N_2$ (212,3)
   MS (70eV): m/e = 106 ($M^+/2$) (100%) 91,77
   IR: identisch mit DMS 7221

Aus dem Destillationsrückstand, braungelb (4,5 g), wurde durch fraktionierte Kristallisation (Hexan/Toluol/C_2H_5OH, ca. 10:1:2) in dieser Reihenfolge isoliert:

0,2 g 2.4.5-Triphenylimidazol (28) vom Schmp. 274°C
(Lit.[94]: 275°C)

$C_{21}H_{16}N_2$ (296,2);

MS (70eV): m/e = 296 (M^+); 165, 89

IR (KBr): ν_{NH} = 3365 K, aromatische Abs.

1.1 g 2.3.5.6-Tetraphenylpyrazin (29) vom Schmp. 246°C
(Lit.[95]: 248°C)

$C_{28}H_{20}N_2$(384,2); Ber.: C 87,45 H 5,20 N 7,28
Gef.: C 87,73 H 4,97 N 7,23

MS (70ev): m/e = 384 (M^+)
193 Ph_2C_2NH
178 Ph_2C_2 (Tolan?)

Mol.-Masse: 381 (Vapor. in Benzol)

IR (KBr): aromatische CH-Absorptionen
keine aliphatischen CH-Absorptionen

Ein Teil der alkalischen Rohausbeute wurde in THF aufgenommen und GC(2)-untersucht.

Fl.-%: 28,39% v. 24, 46,22% v. 21, 4,48% v. 28, 16,62% v. 29
daraus ergibt sich die Verteilung nach Tab. 8, bezogen auf das Ausgangsprodukt und Metallumsatz.

b) Zusatz von Diäthylaluminiumdiäthylamid (30) zu 17a

Die Reaktionsführung erfolgte analog 13 a).

Ansatz: 20,0 g (106,0 mmol) $Et_2AlN{=}CHPh$
16,6 g (106,0 mmol) Et_2AlNEt_2
4,1 g (106,0 mmol) K
500 ml Hexan

Saure Phase (Rückstand): 0,7 g, flüssig/fest, braun, nicht untersucht

Alkal. Phase (Rückstand): 8,2 g, orange, flüssig/fest, in wenig THF homogenisiert, GC(2)-untersucht:

Fl-%: 32,43% v. 24; 55,78% v. 21; 1,31% v. 28:, 1,9% v. 29

Auswertung s. Tab. 8.

c) Diäthylaluminiumbenzylidenamid (17a) und Natriummethylat

Zu 2,0 g (37,0 mmol) $NaOCH_3$ wurde innerhalb 20 Min. bei RT eine Lösung von 6,1 g (32,3 mmol) 17a in 200 ml Hexan getropft. Das Natriummethylat löste sich dabei auf (leicht exotherm). Anschließend wurden 1,25 g (32,0 mmol) Kalium zugefügt (nach 0,5 h war das Metall teilweise flüssig), das sich in ca. 24 h unter intensiver Rotfärbung löste. (Die analoge Umsetzung in THF ergab ebenfalls starke Rotfärbung, ein ESR-Signal war nicht nachzuweisen.)

IR: $\nu_{C=N}$ = 1645 K

Die Aufarbeitung (analog 13, a)) ergab:

Saure Phase (Rückstand): 0,2 g, hell, flüssig, verworfen

Alkal. Phase (Rückstand): 2,5 g, gelb, viskos; GC(2):

Fl-%: 34,11% v. 24; 40,44% v. 21; 3,88% v. 28; 15,44% v. 29.

Auswertung s. Tab. 8.

d) Natriumtriäthyl(benzylidenamino-aluminat) und Kalium

Ausführung s. 13, a).

Ansatz: 8,5 g (35,3 mmol) $Na[Et_3Al\text{-}N{=}CHPh]$

1,38 g (35,3 mmol) Kalium

100 ml Benzol

Navh 2 h dunkle Reaktionslösung, 24 h Reaktionszeit (RT).

Saure Phase (Rückstand): 0,1 g

Alkal. Phase (Rückstand): 2,8 g, rötlich-gelb; GC(2):

Fl-%: 31,58% v. 24; 43,47% v. 21; 3,03% v. 28; 14,31% v. 29

Auswertung s. Tab. 8.

14. Produktverteilung 21, 24, 28, 29 bei Umsatz von 17a mit Metallen

14.1. - als Funktion polarer Lösungsmittel (Metall K)

Versuchsdurchführung s. 13, a).

GC(2):

17a g[mmol]	K g[mmol]	Lösungsmittel [ml]	Alk.Phase Rückstd. [g]	24	21	28	29
13,5 (71,4)	2,8 (71,8)	DAA (150)	6,3	25,41	20,43	10,06	19,65
10,9 (57,6)	2,24 (57,7)	THF (115)	4,9	22,61	46,08	11,64	9,04
4,3 (22,7)	0,89 (22,8)	TMÄD (44)	1,7	45,70	22,64	15,85	11,50
4,0 (21,2)	0,83 (21,3)	DMA (42)	1,9	45,44	11,80	8,81	8,55

Auswertung s. Tab. 10.

14.2. - als Funktion verschiedener Metalle (Lösungsmittel THF)

Versuchsdurchführung s. 13, a).

GC(2):

17 g[mmol]	M g[mmol]	THF [ml]	Alk.Phase Rückstd. [g]	24	21	28	29
10,9 (57,6)	Li 0,404 (57,6)	100	4,8	25,66	22,87	16,58	12,69
20,2 (106,8)	Na 2,46 (107,0)	150	8,1	11,30	22,41	24,78	26,61
10,9 (57,6)	K 2,25 (57,7)	115	4,9	22,61	46,08	11,64	9,04
20,2 (106,8)*)	K/Na 6,6 (110 K)	150	8,0	45,81	19,84	13,20	14,02
4,5 (23,8)	Mg 0,55 (23,6)	50	0,4	-	-	-	-
7,5 (39,7)*)	$Mg/MgBr_2$ 0,9 (37,0)	80	3,5	14,36	61,22	3,21	12,24
11,0 (58,2)	$Mg_A/MgBr_2$ 1,2 (49,4)	100	4,8	36,30	39,82	4,77	13,92
7,5 (39,7)	Al 1,1 (40,7)	110	0,2	-	-	-	-
7,6 (40,2)	$Al/AlBr_3$ 1,1 Al (40,7)	60	-	-	-	-	-

*) bezogen auf eingesetztes 17a

Auswertung s. Tab. 11.

15. Umsetzung von 17a mit Kalium unter homogener Elektronenübertragung

a) Naphthalin / Kalium (Vorlage)

Zu einer Lösung von 2,7 g (21,1 mmol) Naphthalin in 200 ml THF wurden 0,75 g (19,2 mmol) Kalium gegeben, bis zur Lösung des Kaliums (3 h) gerührt und dann hierzu innerhalb von 1 h bei RT eine Lösung von 3,6 g (19,1 mmol) Diäthylaluminiumbenzylidenamid (17a) in 60 ml THF getropft. Nach weiteren 14 h wurde mit 200 ml 2n H_2SO_4 hydrolysiert und nach 13, a) aufgearbeitet.

Saure Phase, Rückstand: 3,1 g, hell, fest/flüssig (Naphthalin!) nicht untersucht

Alkal. Phase, Rückstand: 1,6 g, gelblich, GC(2)(Fl-%): 49,83% v. 24, 11,37% v. 21, 16,47% v. 28, 8,04% v. 29

Auswertung s. Tab. 12a.

b) Anthracen / Kalium (Vorlage)

Die Reaktion mit Anthracen wurde analog 15, a) durchgeführt.

Ansatz: 3,8 g (21,1 mmol) Anthracen
0,75 g (19,2 mmol) Kalium
4,6 g (19,1 mmol) 17a
260 ml THF

Saure Phase, Rückstand: 4,1 g, hell, fest, verworfen

Alkal. Phase, Rückstand: 1,7 g, GC(2) (Fl-%): 30,07% v. 24, 25,02% v. 21, 19,94% v. 28, 8,68% v. 29

Auswertung s. Tab. 12b.

c) Naphthalin / Kalium (zugeführt)

Zu einer Lösung von 9,4 g (49,7 mmol) 17a in 100 ml THF wurde innerhalb von 1 h bei RT eine homogene Mischung von 1,95 g (50,0 mmol) Kalium mit 6,4 g (50,0 mmol) Naphthalin und 50 ml THF getropft. Die Aufarbeitung nach 25 h (s. 13, a)) ergab:

Saure Phase, Rückstand: 0,5 g, nicht untersucht

Alkal. Phase, Rückstand: 4,3 g, GC(2) (Fl-%): 27,39% v. 24, 30,81% v. 21, 11,44% v. 28, 15,6% v. 29

Auswertung s. Tab. 12c.

16. α,N-Dikalium-N-diäthylaluminiumbenzylamid (16a) aus 17a und Kalium

Zu 2,2 g (21,8 mmol) Naphthalin und 20,0 g (512,8 mmol) Kalium in 100 ml THF wurden bei RT gleichmäßig innerhalb von 5 Tagen 41,3 g (218,5 mmol) 17a (in 150 ml THF) getropft. Das Zutropfen von 17a muß unbedingt langsam und gleichmäßig erfolgen, da sonst Folgereaktionen eintreten. Der braun-graue Niederschlag wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen und am HV getrocknet:

Ausbeute: 68,5 g (93 %) 16a

$C_{11}H_{16}AlK_2N \cdot 2$ THF (339,0); Ber.: Al 8,0 K 23,0

Gef.: Al 7,9 K 22,9 (Mittel aus 3 Bestimmungen)

Methode: komplexometrisch (Al), maßanalytisch (K).

Alkoholyse: Einwaage: 1,6312 g 16a ergaben 180,4 Nml C_2H_6, d.s. 83,7 % d. Th.

Bei der Deuterolyse ergab sich ein Äthan-d_2-Anteil von max. 2 %.

Die saure Hydrolyse von 11,1 g (32,7 mmol) 16a lieferte in der ätherischen Phase keinen Rückstand. Nach dem Alkalisieren mit NaOH (ca. pH 12) und Sättigen mit NaCl wurde erschöpfend ausgeäthert, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde in THF aufgenommen (Rückstand + THF = 6,7 g).

GC(1): 49,3% THF

49,3% Benzylamin (24), d.s. 3,3 g (30,9 mmol) und 94% 24

16.1. Transmetallierung K → Li (16a → 16b)

18,8 g (55,5 mmol) α,N-Dikalium-N-diäthylaluminiumbenzylamid (16a) wurden in 250 ml Äther aufgeschlämmt, auf -78°C abgekühlt und mit

9,6 g (110,3 mmol) trockenem LiBr versetzt. Zur Reaktionsbeschleunigung wurden 12,8 g (110,3 mmol) N,N,N'N'-Tetramethyläthylendiamin (16,2 ml) zugefügt, nach 48 h auf RT erwärmt, abfiltriert, mit Äther zweimal gewaschen und der Niederschlag am HV getrocknet: 12,5 g, hellgrau.

Die Analyse des Niederschlages ergab:

Titration auf $Br^{\ominus}$ (Volhard): Einwaage: 243,4 mg verbrauchten 18,1 ml 0,1n $AgNO_3$, d.s. 93 mmol oder 84,3% der eingesetzten Menge $Br^{\ominus}$ im Niederschlag. Das K:Li-Verhältnis des Niederschlages wurde zu 1,1 : 1,0 bestimmt (flammenphotometrisch): d.s. 3,9 g (44,3 mmol) LiBr und 5,8 g (48,7 mmol) KBr, d.h. es wurden 44 % K → Li ausgetauscht.

Die Roentgenfluoreszenzbestimmung ergab bei 0,4110 g Einwaage 64,5 mg K/Einwaage, d.s. 50,3 mmol K, neben 7,5 mg Al/Einwaage, d.s. 8,8 mmol Al als Verunreinigung.

16.1.1. Alkylierung des α,N-Lithium,Kalium-N-dialkyl-aluminiumbenzylamids (16b)

Zum Filtrat (s.o.) wurden bei -20°C innerhalb von 2 h 7,8 g (55,0 mmol) CH_3J in 50 ml Äther getropft. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 34 h unter Äther-Rückfluß gehalten, der Niederschlag abfiltriert und getrocknet: 5,5 g.

Titration des Niederschlags auf $J^{\ominus}$ (Volhard): 254,3 mg verbrauchen 22,2 ml 0,1n $AgNO_3$, d.s. 48,0 mmol $J^{\ominus}$, 87,3% d. Th. Das K/Li-Verhältnis des Niederschlages (flammenphotometrisch) betrug 2,09 : 1,0, d.h. der Niederschlag enthält 1,85 g (15,5 mmol) KJ und 2,83 g (32,5 mmol) LiJ.

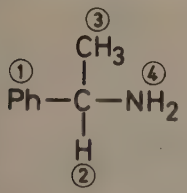
Das Filtrat wurde mit 2n H_2SO_4 hydrolysiert, erschöpfend ausgeäthert (nicht untersucht), die wässrige Phase alkalisiert, mit

NaCl gesättigt und mit Äther ausgezogen. Die vereinigten Ätherphasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rohrückstand (6,8 g) wurde destilliert:

Erhalten: 2,7 g (41 %) α-Phenyläthylamin vom Sdp. 69-75°C/13 Torr (Lit.[96]: Sdp. 185°C/760 Torr)

3,7 g brauner, fester Rückstand, nicht destillierbar

^{1}H-NMR (60 MHz) des Destillats (unverdünnt):



		①	②	③	④
τ (TMS):		m2,72	6,2	d7,7	s8,2
Integr.	Ber.:	5	1	3	2
	Gef.:	4,8	0,8	3,1	2,3

17. Reaktionen von 16b mit Elektrophilen (Übersicht S. 46)

Die Transmetallierung 16a → 16b erfolgte in allen Fällen analog 16.1.

a_1) 1-Amino-1-phenyl-3-buten (Übersicht S. 46 a)
aus 16b und Allylchlorid

Ansatz: 40,0 g (118,0 mmol) 16a
15,4 g (177,0 mmol) LiBr
300 ml Äther
8 ml TMÄD

Zu dem Filtrat wurden 8,1 g (106,2 mmol) Allylchlorid (8,6 ml) in 100 ml Äther bei -78°C innerhalb 5 h getropft, 18 h bei dieser Temperatur gerührt, auf RT kommen lassen und sauer/alkalisch (s. 13, a)) aufgearbeitet.

Saure Phase: 3,2 g rot-braun, flüssig, nicht untersucht.

Alkal. Phase: 12,7 g flüssig.

Die Destillation der alkalischen Phase lieferte:

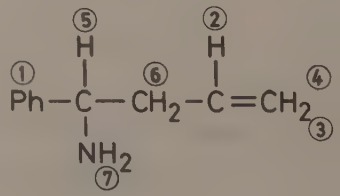
9,7 g (61%) 1-Amino-1-phenyl-3-buten vom Sdp. 55°C/0,1 Torr von 97,64% Reinheit (GC3).

$C_{10}H_{13}N$ (147,1)

MS (70eV): kein Molekülpeak! m/e = 106 (M^+-41) (100%)
= 41 C_3H_5

IR: ν_{NH_2} = 3370,3285 K, $\nu_{C=C}$ = 1636 K, $\delta_{=C}$ = 915, 995 K
Phenyl abs.

^{1}H-NMR (60 MHz, unverdünnt):



	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
τ (TMS):	m2,8	m4,28	m5,02 (trans)	m5,04 (cis)	t6,20	m7,75	s8,73
Integr. Ber.:	5	1	2		1	2	2
Gef.:	5,2	0,9	1,9		0,9	1,9	2,1

GC-H-MS: $C_6H_{11}\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}H-(CH_2)_2CH_3 = C_{10}H_{21}N$ (155,1)

kein Molekülpeak! m/e = 112 $(M^+-C_3H_7)$

72 $C_4H_8NH_2$

a_2) Dimethylsulfat (Übersicht s. S. 46 a)

Ansatz: 16,9 g (49,9 mmol) 16a

4,3 g (49,4 mmol) LiBr

200 ml Äther

5 ml TMÄD

Das Filtrat wurde zu 25,2 g (200,0 mmol) $(CH_3)_2SO_4$ in 100 ml Äther bei -80°C in 4 h getropft und weitere 10 h bei RT nachreagieren gelassen. Die saure/alkalische Aufarbeitung (s. 13, a)) lieferte:

Saure Phase: 0,5 g

Alkal. Phase: 5,3 g, gelb, rötlich

Die Destillation der alkalischen Phase ergab:

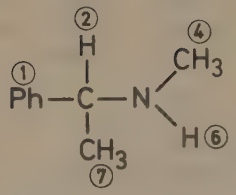
3,8 g vom Sdp. 74-79°C/13 Torr, nach GC(5):

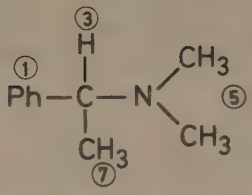
zwei Verbindungen 51,1 Fl-% } nicht zugeordnet
43,8 Fl-%

N-Methyl-α-phenyläthylamin und N,N-Dimethyl-α-phenyläthylamin,

$\sum$ Ausbeute ca. 54 %

^{1}H-NMR (100 MHz, CCl_4):





		①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
τ (TMS)		m2,81	q6,46	q6,9	s 7.79	s7,9	s8,12	d8,73
Integr.	Ber.:	5		1	-	-	1	3
	Gef.:	5,3	0,52	0,47	1,7	2,9	0,8	2,9

b) 1.2-Diphenyl-1-aminopropan-3-ol (Übersicht S. 46 b)
aus 16b und Epoxyäthylbenzol

Ansatz: 29,0 g (85,6 mmol) 16a
14,1 g (162,6 mmol) LiBr
300 ml Äther
10 ml TMÄD

Zum Filtrat wurde bei -78°C innerhalb von 3 h 9,6 g (9,2 ml) (80,0 mmol) Epoxyäthylbenzol in 50 ml Äther getropft und weitere 8 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 4 h unter Äther-Rückfluß gehalten. Es entstanden eine feste und eine flüssige Phase, die getrennt sauer/alkalisch (s. 13, a)) aufgearbeitet wurden.

Feste Phase: Saure Phase: 3,6 g, braunrot, verworfen
Alkal. Phase: 5,8 g, gelb, viskos

Die Destillation der alkalischen Phase ergab:
4,2 g (23%) gelb, viskos, 1.2-Diphenyl-1-amino-propan-3-ol

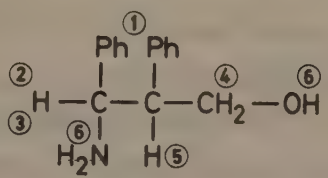
$C_{15}H_{17}ON$ (227,1)

MS (70eV): m/e = 209 (M^+-H_2O)

106 $PhCH-NH_2$ (100%)

IR: Phenylabs., O-H, NH 3350, 3280 K; C-O 1060 K

^{1}H-NMR (100 MHz, CCl_4):



		①	②	③	④	⑤	⑥
τ (TMS)		m 2,93	5,95	6,36	m 6,59	m 7,22	7,58
Integr.	Ber.:	10	1		2	1	3
	Gef.:	10,0	1,0		1,9	1,1	3,0

Die flüssige Phase wurde wie oben aufgearbeitet.

Saure Phase: 2,6 g, flüssig, braunrot, verworfen

Alkal. Phase: 6,2 g

Die Destillation der alkalischen Phase ergab:

4,5 g (25 %) 1.2-Diphenyl-1-aminopropan-3-ol(IR identisch mit Destillat aus "fester" Phase).

Aus flüssiger und fester Phase ergibt sich eine Ausbeute von 48 % an 1.2-Diphenyl-1-aminopropan-3-ol.

c_1) Phenyl-[α-amino-benzyl]-carbinol (Übersicht S. 46 c) aus 16b und Benzaldehyd

Ansatz: 10,7 g (31,6 mmol) 16a

5,5 g (63,2 mmol) LiBr

100 ml Äther

5 ml TMÄD

Das Filtrat wurde zu 2,9 g (28,0 mmol) PhCHO in 50 ml Äther gefügt (3 h, RT). Nach 20 h wurde sauer/alkalisch (s. 13, a)) aufgearbeitet.

Saure Phase: nicht bestimmt

Alkal. Phase: 5,8 g, gelb, fest

Ausbeute: 3,9 g (58 %) nadel- bis sternförmig,

Phenyl-[α-amino-benzyl]-carbinol vom Schmp. 163°C (C_2H_5OH)

$C_{14}H_{15}NO$ (213,1); Ber.: C 78,83 H 7,09 N 6,57 O 7,51

Gef.: C 78,81 H 7,08 N 6,63 O 7,45

MS (70eV): m/e = 214 (M^+ + 1?)

213 (M^+)

195 (M^+-H_2O) (100%)

178 (195-NH_3)

106 (PhCH-NH_2)

c_2) Diphenyl-[α-amino-benzyl]-carbinol (Übersicht S. 46 c) aus 16b und Benzophenon

Ansatz: 9 g (26,4 mmol) 16a

4,6 g (52,8 mmol) LiBr

200 ml Äther

5 ml TMÄD

Das Filtrat wurde bei RT innerhalb von 3 h zu 4,0 g (22,0 mmol) Ph_2CO in 100 ml Äther getropft. Nach 20 h wurde das rotviolette Reaktionsgemisch sauer/alkalisch (s. 13,a) aufgearbeitet.

Aus der schwefelsauren wässrigen Phase wurden 2,3 g farblose Kristalle vom Fp: 210-213°C isoliert. Nach dem Umkristallisie-

ren aus $H_2O/C_2H_5OH \simeq 80/20$ (sehr schwer löslich) wurden 2,1 g weißer, nadelförmiger Kristalle, Schmp. 217-219°C, der vermutlichen Zusammensetzung $Ph_2COH\text{-}HCNH_2\text{-}Ph \cdot XH_2SO_4$ isoliert, d.s. 24,6% d. Th. an Diphenyl-[α-amino-benzyl]-carbinol (s.u.). Durch Behandeln mit 2n KOH (4 h/90°) ließ sich daraus die "salzfreie" Form vom Schmp. 155°C gewinnen. (s.u.)

Die alkalische Phase ergab 3,7 g fester, weißer Kristalle vom Schmp. 135-136°C als Rohausbeute.

Ausbeute: 3,2 g (50 %) Diphenyl-[α-amino-benzyl]-carbinol vom Schmp. 154-155°C (Hexan/Toluol)

$C_{20}H_{19}NO$ (289,2); Ber.: C 82,99 H 6,57 N 4,84 O 5,53
Gef.: C 83,35 H 6,65 N 4,68 O 5,30

Mol.-Masse: 300 (vapor. Benzol)

MS (70eV): m/e = 271 (M^+-H_2O)
256 (271-NH_3?)
183, 182, 106 (100%)

Die Gesamtausbeute betrug 75 % (bezogen auf Ph_2CO) an Diphenyl-[α-amino-benzyl]-carbinol (Übersicht S. 46 c).

d_1) 2.3-Diphenylaziridin (Übersicht S. 46 d) aus Phenyl-[α-amino-benzyl]-carbinol

Zur Chlorierung wurden 3,9 g (18,3 mmol) Phenyl-[α-amino-benzyl]-carbinol in 50 ml $CHCl_3$ portionsweise mit 4,0 g (19,2 mmol) PCl_5 versetzt. Nach 1 h wurde abfiltriert: 4,8 g (98%) ber. für 1 -Amino-2-chlor-1.2-diphenyläthan-hydrochlorid.

Davon wurden 4,5 g (16,8 mmol) in 50 ml C_2H_5OH (96%) gelöst mit 6,0 g KOH in 40 ml C_2H_5OH (96%) versetzt und nach 20 h in ca. 150 ml H_2O gegossen. Dabei schieden sich 3,1 g weißer Nadeln ab.

Ausbeute: 2,9 g (88%) 2.3-Diphenylaziridin vom Schmp. 83-84°C (C_2H_5OH) (Lit.[97]: 83°C)

$C_{14}H_{13}N$ (195,1); Ber.: C 86,11 H 6,72 N 7,18
Gef.: C 86,08 H 6,68 N 7,25

d_2) 2.3.3 -Triphenylaziridin aus Diphenyl-[α-amino-benzyl]-carbinol

Ansatz: 3,0 g (10,1 mmol) Diphenyl-[α-amino-benzyl]-carbinol
2,9 g (11,0 mmol) PCl_5
20 ml $CHCl_3$

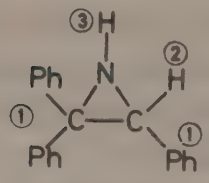
Abfiltriert: 3,2 g (94 %) ber. für 1-Amino-2-chlor-1.2.2-Triphenyl-äthan-hydrochlorid

Davon wurden 3,2 g (9,5 mmol) zu 100 ml C_2H_5OH gegeben, langsam mit 6,0 g (130 mmol) KOH in 100 ml C_2H_5OH versetzt, 20 h bei RT gerührt, i.Vak. auf die Hälfte eingeengt und zu 200 ml H_2O gegeben. Es schied sich 2,3 g Öl ab.

Ausbeute: 1,9 g (69 %) 2.3.3-Triphenylaziridin vom Sdp. 130-133°C/ 10^{-3} Torr

$C_{20}H_{17}N$ (271,1); Ber.: C 88,56 H 6,27 N 5,17
Gef.: C 88,51 H 6,24 N 5,25

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4):



		①	②	③
τ (TMS):		2,7	6,23	8,30
Integr.	Ber.:	15	1	1
	Gef.:	14,6	1,1	1,3

e) 2-Methyl-5-phenyl-1-pyrroline (Übersicht S. 46 e)
aus 16b und 4-Buten-2-on

Ansatz: 65,8 g (194,1 mmol) 16a
26,8 g (332,9 mmol) LiBr
500 ml Äther
15 ml TMÄD

Das Filtrat wurde zu 10,8 g (13 ml) (155,2 mmol) 4-Buten-2-on (frisch destilliert) in 85 ml Äther bei -78°C (5 h) getropft, 18 h bei -78°C gehalten und auf RT kommen lassen. Die sauer/alkalische Aufarbeitung (s. 13, a)) ergab:

Saure Phase: nicht bestimmt

Alkal. Phase: 18,8 g rot-braun, Rohausbeute

Die Destillation der alkalischen Phase lieferte:

1. Fraktion: 6,6 g Gemisch aus Benzylamin, TMÄD (nach IR) vom Sdp. 61-84°C/13 Torr

2. Fraktion: 4,0 g (13%) 2-Methyl-5-phenyl-1-pyrroline vom Sdp. 65-70°C/0,1 Torr und 78,7% Reinheit (GC(4))

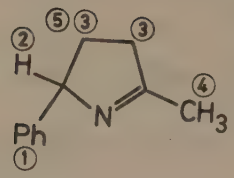
Rückstand: 6,7 g, nicht destillierbar (nicht untersucht)

2. Fraktion: $C_{13}H_{13}N$ (159,1)

MS (70eV): m/e = 159 (M^+)
131
106 (100%)

IR der 2. Fraktion: δ_{CH_3} = 1375 K, Doppelbindungsbereich 1640 K, Phenyl-Abs.

Das ^{1}H-NMR (100 MHz, CCl_4) einer GC-Ausfrierung zeigt:



		①	②	③	④	⑤
τ (TMS):	m	2,84	5,08	7,55	7,95	8,31
Integr.	Ber.:	5,0	1	3	3	1
	Gef.:	5,0	0,8	3,1	3,0	1,1

f) 2-Phenylpyrrolidin (Übersicht S. 46 f)
aus 16b und 1.3-Dibrompropan

Ansatz: 41,6 g (122,7 mmol) 16a
12,6 g (144,8 mmol) LiBr
300 ml Äther
10 ml TMÄD

Das Filtrat wurde bei -78°C innerhalb von 6 h zu 19,8 g (98,0 mmol) 1.3-Dibrompropan in 50 ml Äther getropft, das dunkle Reaktionsgemisch erwärmt und 24 h bei Äther-Rückfluß gekocht, bis die Farbe von braun nach weiß wechselte. Die sauer/alkalische Aufarbeitung (s. 13, a)) lieferte:

Saure Phase: nicht bestimmt

Alkal. Phase: 11,6 g, flüssig, braungelb

Die Destillation der alkalischen Phase ergab:

3,9 g (27 %) 2-Phenylpyrrolidin vom Sdp. 60-74°C/ 0,1 Torr

$C_{10}H_{13}N$ (147,1)

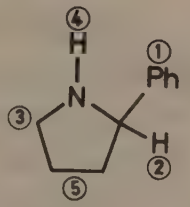
MS (70eV): m/e = 147 (M^+)

146

118 (100%)

IR: ν_{NH} = 3280, 3380 K, aliphatische und aromatische Abs.

^{1}H-NMR (60 MHz, unverdünnt):



		①	②	③	④	⑤
τ (TMS)		m2,81	t6,11	m7,14	s8,15	m8,5
Integr.	Ber.:	5	1,0	2,0	1	4
	Gef.:	5,0	1,0	2,0	5	

g) 2.5-Diphenylpyrazin (Übersicht S. 46 g)

aus 16b und Dimethylformamid

Ansatz: 36,5 g (107,7 mmol) 16a

10,3 g (118,4 mmol) LiBr

500 ml Äther

5 ml TMÄD

Zum Filtrat wurden bei -78°C 7,8 g (106,8 mmol) Dimethylformamid in 50 ml Äther (3 h) zugetropft und 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Erwärmen auf RT wurde sauer/alkalisch aufgearbeitet (s. 13, a)).

Saure Phase: 2,6 g, schwarz, viskos, nicht untersucht

Alkal. Phase: 14,1 g, gelb-orange, fest/flüssig

(gelb-orange 2.5-Diphenyl-2.5-dihydropyrazin?)

Die alkalische Phase wurde destilliert:

1. Fraktion: 3,2 g Benzylamin (24) vom Sdp. 64-70°C/13 Torr

2. Fraktion: 6,9 g, hellgelb, fest

Dest.-Rückstand: 1,8 g, rot-braun

Durch Umkristallisieren der 2. Fraktion aus C_2H_5OH wurden wurden 6,3 g (26 %) 2.5-Diphenylpyrazin vom Schmp. 194-195°C (Lit.[98]: 197°C) isoliert. Offenbar erfolgt die Dehydrierung unter den Aufarbeitungsbedingungen sehr leicht.

h) meso-1.2-Diphenyläthylendiamin (21) (Übersicht S. 46 h) aus 16b und Jod

Ansatz: 38,9 g (114,8 mmol) 16a
15,0 g (172,4 mmol) LiBr
300 ml Äther
8 ml TMÄD

Zu dieser Reaktionsmischung wurden 14,8 g (116,9 mmol) J in 175 ml Äther bei -78°C innerhalb von 4 h getropft. Nach dem Erwärmen auf RT (5 h) wurde sauer/alkalisch (s. 13, a)) aufgearbeitet.

Saure Phase: 2,1 g, braun, flüssig

Alkal. Phase: 10,8 g, gelb-orange, leicht viskos

Die Destillation der alkalischen Phase ergab:

1. Fraktion: 1,9 g (16 %) Benzylamin (24) vom Sdp. 75-80°C/13 Torr (nach IR-Vergleich)

2. Fraktion: 7,7 g (59 %) 1.2-Diphenyläthylendiamin (21) vom Sdp. 110-118°C/10^{-3} Torr (Schmp. 116-118°C) (nach IR-Vergleich)

3. Fraktion: 0,7 g eines Gemisches aus 28 und 29 (nach IR-Vergleich)

d.h. $\sum$ der gefundenen organischen Produkte: 10,3 g (ber. 12,2 g), d.s. 84 % d. Th.

i) 2.5-Diäthyl-3.6-diphenylpyrazin (Übersicht S. 46)
aus 16b und Propionitril

Ansatz: 27,8 g (82,0 mmol) 16a
14,3 g (164,4 mmol) LiBr
500 ml Äther
10 ml TMÄD

Das Filtrat wurde bei -78°C innerhalb von 3 h zu 4,4 g (80,0 mmol) $C_2H_5C{\equiv}N$ in 100 ml Äther getropft. Nach dem Erwärmen auf RT wurde das Reaktionsgemisch weitere 12 h bei Äther-Rückfluß gerührt, wobei der Ansatz hellbraun wurde. Die sauer/alkalische Aufarbeitung (s. 13, a)) lieferte:

Saure Phase: 4,02 g, flüssig, verworfen

Alkal. Phase: 5,9 g, gelb, viskos

Die Destillation des alkalischen Rohrückstandes lieferte:
4,6 g, fest, gelb, vom Sdp. 158°C/10^{-3} Torr,
daraus ergab sich:

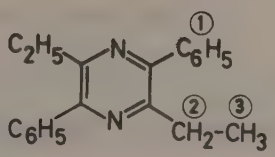
Ausbeute: 3,2 g (28 %) 2.5-Diäthyl-3.6-diphenylpyrazin vom Schmp. 142-144°C (Hexan, Toluol) (Lit.[99]: 140°C)

$C_{20}H_{20}N_2$ (288,2)

MS (70eV): m/e = 288 (M^+)
287 (M^+-1) (100%)

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$):

		①	②	③
τ (TMS)		m 2,6	q 7,08	t 8,7
Integr.	Ber.:	10	4	6,0
	Gef.:	9,5	4,2	6,3



j) d,l-Phenylglycin (Übersicht S. 46 i)
aus 16b und Kohlendioxid

Ansatz: 94,0 g (277,3 mmol) 16a
24,3 g (279,3 mmol) LiBr
500 ml Äther
10 ml TMÄD

Das Filtrat wurde zu einkondensiertem, über $Et_2AlOC_4H_9$ getrocknetem CO_2 getropft, wobei laufend trockenes CO_2 nachgeführt wurde. Nach 24 h bei -78°C wurde langsam auf RT erwärmt und das gesamte Lösungsmittel im Vakuum bis zur Trockene eingezogen. Der Rückstand wurde mit 100 g wässriger KF-Lösung und anschließend mit NH_4Cl versetzt, bis das Reaktionsgemisch nur noch schwach alkalisch gegen Lackmus war. Die Aminosäure schied sich in Form von gelblichen Kristallen (+ NH_4Cl) ab, wurde abgetrennt und zur Entfernung von NH_4Cl nacheinander mit Diäthyläther, 3x20 ml heißem C_2H_5OH und 100 ml H_2O gewaschen. Der Rohrückstand wurde im Vakuum getrocknet.
4,4 g Rohprodukt vom Fp. 250-270°C (Zers.)
Die 4,4 g wurden in 40 ml 1 N NaOH und 30 ml C_2H_5OH gelöst, vom Ungelösten abfiltriert, das Filtrat aufgekocht und 5 N HCl neutralisiert (8 ml). Nach dem Abkühlen wurden die Kristalle abfiltriert, mit wenig C_2H_5OH und H_2O gewaschen und getrocknet:
Ausbeute: 4,1 g (9,8 %) d,l-Phenylglycin vom Schmp. 250-255°C (Lit.[100]: 258°C) (Sinterung)

$C_8H_9O_2N$ (151,1); Ber.: C 63,58 H 5,96 N 9,27 O 21,19
Gef.: C 63,63 H 5,99 N 9,18 O 21,15

18. Versuche zur Klärung des Reaktionsablaufs

a) Addition von 16b an 17

α,N-Dikalium-N-diäthylaluminiumbenzylamid (16a) wurde nach 16.1 ummetalliert.

Ansatz: 7,8 g (23,0 mmol) 16a
2,6 g (29,9 mmol) LiBr
3,7 ml (25,0 mmol) TMÄD
100 ml Diäthyläther

Zu dem grünen Filtrat wurde bei -20°C in 0,5 h eine Lösung von 4,5 g (23,8 mmol) $Et_2AlN{=}CHPh$ (17a) in 50 ml Äther getropft, weitere 21 h bei RT gerührt und sauer/alkalisch (s. 13, a)) aufgearbeitet.

Saure Phase: < 0,5 g

Alkal. Phase: 4,1 g, gelb, flüssig

Destillation der alkalischen Phase ergab:

1. Fraktion: 0,9 g (37 %) Benzylamin (24) (IR-Vergleichsspektrum) vom Sdp. 76-79°C/13 Torr

2. Fraktion: 1,2 g (15 %) 21 vom Sdp. 100-116°C/10^{-3} Torr und Schmp. 88°C (Lit.[92]: 90-93°C)
IR (KBr): d,l-1.2-Diphenyläthylen-1.2-diamin (21), identisch mit DMS 7222

3. Fraktion: 1,7 g, gelb, vom Sdp. 170-210°C/10^{-3} Torr, Gemisch aus 28 und 29 (nach IR-Vergleich)

b) Versuch zur Addition von N,N'-Dikalium-N,N',α,α'-tetraphenyläthyldiamin (2) an Benzalanilin (1)

Eine Lösung von 17,5 g (96,7 mmol) Benzalanilin (1) in 100

ml THF wurde bei RT mit 3,8 g (97,4 mmol) Kalium zu 2 umgesetzt. Zu der intensiv rotgefärbten Lösung von 2 wurden innerhalb von 0,5 h weitere 17,5 g (96,7 mmol) Benzalanilin (1) in 100 ml THF getropft, das Reaktionsgemisch 24 h auf THF-Rückfluß gehalten, nach dem Abkühlen auf RT mit H_2O zersetzt und erschöpfend ausgeäthert. Die vereinigten Ätherphasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und der Äther am Rotavapor abgezogen.

Rohrückstand: 35,2 g, gelb, fest.

Der Rohrückstand wurde destilliert.

Erhalten: 16,0 g (87,3 mmol) (90 %) Benzalanilin (1) vom Sdp. $90^{\circ}C/10^{-3}$ Torr und (GC10) 99,3% Reinheit.

Der Destillationsrückstand, 17,4 g, wurde aus C_2H_5OH/Toluol, ≈ 10:1, fraktioniert kristallisiert:

$C_{26}H_{24}N_2$ (364,2) N,N',α,α'-Tetraphenyläthylendiamin (3)

1. Ausbeute:	8,5 g	MS (70eV):	m/e = 364 (M^+)	3
2. "	1,4 g	" "	m/e = 364 (M^+)	3
3. "	3,3 g	" "	m/e = 364 (M^+)	3
4. "	1,7 g	" "	m/e = 364 (M^+)	3
	dazu wenig		m/e = 484 (?)	

d.h., durch die Kristallisation wurden 14,9 g (40,9 mmol) (84,7 %) 3 gefunden.

c) Reaktion von 23c (17b/15 = 1:1) in THF

1.) Dazu wurden 13,0 g (12,3 mmol) 23c (orange) in 100 ml THF gelöst (dunkle Lösung) und 4 Tage bei RT gerührt. Anschließend wurde sauer/alkalisch (s. 13, a)) aufgearbeitet.

Saure Phase: 1,8 g (GC(8)): 93,86 [Fl-%], PhCHO (20), d.s. 1,69 g (15,9 mmol) (32,3 %) 20 (bezogen auf Ausgangsverbindung 23c/4)

Alkal. Phase: 2,9 g, GC(2) [Fl-%]:

59,19% v. 21, d.s. (bezogen auf 23c/4) 32,8%

3,44% v. 28, d.s. " " " 2,1%

32,94% v. 29, d.s. " " " 20,2%

2.) Ein analoger Versuch wurde bei 60°C durchgeführt:

Ansatz: 15,4 g (14,5 mmol) 23c

100 ml THF

60°C / 4 Tage

Sauer/alkalisch aufgearbeitet (S. 13, a)).

Saure Phase: 1,3 g, GC(8): 94,12 Fl-% 20

d.s. 1,2 g (19,9% bezogen auf 23c/4) 20

Alkal. Phase: 3,5 g, GC(2) [Fl-%]:

30,48% v. 21, d.s. (bezogen auf 23c/4) 17,3%

6,67% v. 28, d.s. " " " 4,1%

57,78% v. 29, d.s. " " " 36,3%

d) Umsetzung von N,N'-Dibenzal-α,α'-diphenyl-äthylidendiamin 25 mit Kalium zu 2.3.5.6-Tetraphenylpyrazin 29

Eine Lösung von 1,37 g (3,5 mmol) $(Ph\text{-}\overset{*}{C}HN{=}CHPh)_2$ 25 (meso) in 50 ml THF wurde mit 0,29 g (7,4 mmol) Kalium versetzt, wobei sich die Lösung unter Kaliumaufnahme erst grün, dann dunkelrot färbte. Nach 12 h wurde mit 5 ml H_2O hydrolysiert und erschöpfend ausgeäthert (Na_2SO_4-Trocknung). Nach dem Abziehen des Äthers am Rotavapor blieben 1,35 g gelber Rückstand.

Ausbeute: 0,3 g (0,78 mmol) (22,3 %) 29 vom Schmp. 248°C (Toluol) (Lit.[89]: 247°C)

e) Produktverteilung von 21, 24, 28, 29 als Funktion der Konzentration von 17a in THF

Die Versuche mit verschiedenen Konzentrationen an 17a in THF wurden analog 14 durchgeführt und anschließend aufgearbeitet (s. 13, a)):

Reaktionszeit: 20 h

Ansatz: 3,8 g (20,1 mmol) Diäthylaluminiumbenzylidenamid (17a)
0,8 g (20,5 mmol) Kalium
10 ml THF

Saure Phase: < 0,5 g, verworfen

Alkal. Phase: 1,9 g Rohausbeute, GC(2): 15,93% v. 24 16,84% v. 21
26,15% v. 28 11,13% v. 29

Ansatz: 3,7 g (19,6 mmol) 17a
0,77 g (19,7 mmol) Kalium
100 ml THF

Saure Phase: 0,2 g

Alkal. Phase: 1,7 g Rohausbeute, GC(2): 14,74% v. 24 34,25% v. 21
18,22% v. 28 12,20% v. 29

Ansatz: 4,0 g (21,2 mmol) 17a
0,83 g (21,3 mmol) Kalium
970 ml THF

Saure Phase: 0,4 g

Alkal. Phase: 2,0 g Rohausbeute, GC(2): 7,98% v. 24 34,85% v. 21
15,64% v. 28 17,30% v. 29

Zusammenfassung und Auswertung s. Tab. 13.

19. α,N-Dikalium-N-diäthylaluminiumbenzhydrylamid (41a) aus Diäthylaluminiumbenzophenonimid (41) und Kalium

19.1. Hydrolyseprodukte

Eine Lösung von 5,5 g (20,8 mmol) $Et_2AlN{=}CPh_2$ (41) in 100 ml THF wurde mit 1,8 g (46,1 mmol) Kalium versetzt. Innerhalb 2 h löste sich das Metall erst unter intensiver Grün-, dann Blaufärbung. Im ESR lieferte diese Lösung, ebenso wie nach Zusatz einer äquimolaren Menge 41, ein Signal von 2,011695 G. Das Reaktionsgemisch wurde in 100 ml 2n H_2SO_4 hydrolysiert und aufgearbeitet.

Saure Phase: 0,3 g, nicht untersucht

Alkal. Phase: 3,6 g, gelb, flüssig.

Die Destillation der alkalischen Phase ergab:

2,5 g (67 %) Benzhydrylamin vom Sdp. $94^{\circ}C/10^{-3}$Torr

und n_D: 1,5964 (Lit. 1,59631, Sdp. $201^{\circ}C$/746 Torr)

Destillationsrückstand: 0,8 g, fest. Das Umkristallisieren aus Hexan/Toluol (wenig) ergab:

0,8 g (22 %) Benzophenonbenzhydrylimid (43) vom Schmp. 153°C (Lit.[101]: 150-153°C)

$C_{26}H_{21}N$ (347,3)

MS (70eV): m/e = 347 (M^+)

167 (Ph_2CH?)

IR (KBr): ν_{-CH_2-} = 2860 K

Aromatische CH: $\nu_{C=N}$ = 1625 K

19.2. Umsetzung von 41a mit Elektrophilen

a) Reaktion mit Methyljodid

Das Metalladditionsprodukt 41a wurde analog 19.1 dargestellt.

Ansatz: 14,9 g (56,2 mmol) Diäthylaluminiumbenzophenonimid (41)
4,37 g (112,4 mmol) Kalium
100 ml THF

Zu der violetten Lösung wurden innerhalb 0,5 h 3,5 ml (56,2 mmol) CH_3J in 30 ml Äther getropft, 24 h bei RT gerührt und die blaubraune Reaktionsmischung wurde sauer/alkalisch (s. 13, a)) aufgearbeitet.

Saure Rohausbeute: 0,3 g, verworfen

Alkal. Rohausbeute: 8,6 g, viskos.

Die HV-Destillation der alkalischen Phase ergab:

1,1 g (ca. 10%) Gemisch aus α-Methyl-benzhydrylamin und α,N-Dimethyl-benzhydrylamin vom Sdp. 100-106°C/10^{-3} Torr

MS (70eV) des Destillats:

Gemisch aus überwiegend m/e = 197 (M^+) (Ph_2CCH_3-NH_2 ?)

m/e = 211 (M^+) (Ph_2CCH_3-$NHCH_3$?)

Der Destillationsrückstand, 7,2 g, wurde umkristallisiert (Hexan, Toluol).

Ausbeute: 6,3 g (65 %), weiß, Benzophenonbenzhydrylimid (43)
vom Schmp. 150°C (Lit.[101]: 153°C)

b) Umsetzung mit Dimethylsulfat

Das Metalladditionsprodukt 41a wurde analog 19.1 dargestellt.

Ansatz: 15,6 g (58,8 mmol) 41
4,57 g (117,6 mmol) Kalium
100 ml THF

Der Ansatz wurde auf -78°C gekühlt. Dazu tropfte man 5,6 ml (7,4 g)

(58,8 mmol) $(CH_3)_2SO_4$ in 40 ml Äther innerhalb 1 h. Weiter wurde 16 h bei RT gerührt. Der Niederschlag von 9,8 g (Th.: 10,2 K_2SO_4) wurde abfiltriert und das Filtrat sauer/alkalisch (s. 13, a)) aufgearbeitet.

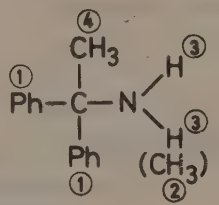
Saure Phase: 2,8 g, nicht bestimmt

Alkal. Phase: 6,8 g, hellgelb, flüssig

Die Destillation der alkalischen Phase ergab:

6,3 g (ca. 54 %) eines Gemisches (s. Tab. 14)
vom Sdp. 90-99°C/10^{-3} Torr
MS s. Tab. 14
^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4):

		①	②	③	④
τ (TMS)		m2,75	s7,78	s7,15	s7,25
Integr.	Ber.:	10	1-3	1	3
	Gef.:	9,8	0,4	4,1	



Mit D_2O lassen sich die NH- bzw. NH_2-Protonen entfernen, so daß nur das ^{1}H-NMR-Spektrum von $Ph_2CMe-ND_2$ gemessen werden kann.

c) - p-Tolylbenzaldehyd

Versuchsdurchführung analog 19.1.

Ansatz: 12,3 g (46,4 mmol) 41
3,99 g (102,8 mmol) Kalium
150 ml THF

Es wurden 5,64 g (47,0 mmol) (5,5 ml) p-CH_3-PhCHO in 30 ml Äther und in 2 h bei -78°C zum Ansatz von 41a getropft. Die tiefblaue Farbe blieb auch nach 18 h bei RT bestehen. Das Reaktionsgemisch

wurde mit H_2O hydrolysiert, mit Äther ausgezogen und die getrocknete (Na_2SO_4) Ätherphase am Rotavapor vom Lösungsmittel befreit. Der Rohrückstand (12,8 g) wurde destilliert.

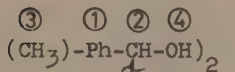
Erhalten: 4,9 g, fest, vom Sdp. 95-98°C/10^{-3} Torr

Dest.-Rückstand: 6,4 g, dunkel, fest

Das Destillat wurde aus Hexan/C_2H_5OH (5:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 4,4 g (78 %)1.2-Dihydroxy-1.2-di-p-tolyl-äthan vom Schmp. 159-160°C (Lit.[102]: 162-163°C)

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$):



	①	②	③	④
τ (TMS)	m2,96	s5,36	s7,73	8,03
Integr. (ohne OH) Ber.:	8	2	6	2
Gef.:	8,0	1,7	6,3	-

Der Dest.-Rückstand (6,4 g) wurde aus Hexan/Toluol umkristallisiert:

Ausbeute: 4,9 g (13,5 mmol) (58 %) Benzophenonbenzhydrylimid (43) (IR-Vergleich) vom Schmp. 147-149°C (Lit.[101]: 150-153°C)

20. Reaktion von Dialkylaluminiumalkylidenamiden mit Kalium

20.1. Diisobutylaluminiumcyclohexylmethylidenamid (14c)

Zu einer Lösung von 25,7 g (102,5 mmol) 14c in 200 ml Hexan wurden 4,0 g (102,6 mmol) Kalium zugefügt und das Gemisch unter starkem Rühren 4 h bei 60° gehalten. Das Kalium färbte sich zunächst leicht blau, dann fiel ein weißer Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde unter langsamem Rühren noch ca. 3 h bei 55°C gehalten (damit das nicht umgesetzte Kalium zusammenklumpte und abgetrennt werden konnte) (1,9 g K), der Niederschlag wurde filtriert, mit Hexan gewaschen und getrocknet. Erhalten: 20,7 g, weiß.
Kalium-Wert des Niederschlages (flammenspektroskopisch): 8,92 % K (d.s. 49,5 mmol K im Niederschlag)
Aluminium-Wert (komplexometrisch): Einwaage: 1,0331 g verbrauchen 0,1n Komplexon: 34,0 ml, d.s. 8,9 % Al im Niederschlag
Daraus errechnet sich ein K/Al-Verhältnis = 0,70 : 1.
Ein weiterer Ansatz (Versuchsbedingungen s.o.) ergab:

18,7 g (74,5 mmol) 14c
3,9 g (94,9 mmol) Kalium
200 ml Hexan

Niederschlag: 15,1 g, weiß
Kalium-Überschuß: 58,5 mmol K, d.h. 36,4 mmol K reagierten.
Kalium-Wert im Niederschlag (flammenspektroskopisch): 6,40% K, d.s. 24,8 mmol K
Aluminium-Wert (komplexometrisch): Einwaage: 0,9894 g, Verbrauch an 0,1n Komplexon: 31,4 ml, d.s. 8,6% Al
Aus 6,4% K und 8,6% Al des Niederschlages errechnet sich das K/Al-Verhältnis = 0,52 : 1.

12,0 g des Niederschlages (mit 6,4% K) wurden sauer/alkalisch (s. 13, a)) aufgearbeitet.

Saure Rohausbeute: 4,7 g, hell, flüssig

Alkal. Rohausbeute: 2,3 g, hell, viskos

Die Destillationen ergaben:

Saure Phase: 2,1 g (37 %) $C_6H_{11}CHO$ (49) vom Sdp. 90-93°C/15 Torr (IR-Spektrum identisch mit Vergleichsspektrum)

Rückstand: 0,4 g, braun, nicht untersucht

Alkal. Phase: 0,7 g (13 %) $C_6H_{11}CH_2NH_2$ (16a) vom Sdp. 100-107°C/ 15 Torr (IR-Vergleich)

Rückstand: 1,3 g, fest, weiß

Durch Umkristallisation (Hexan/CH_3OH = 1:1) des Rückstandes wurden 0,8 g (16 % bezogen auf 14c) 2.4.5-Tricyclohexylimidazolin (28a) (s. S. 59) erhalten.

$C_{21}H_{38}N_2$ (318,2)

Mol.-Masse: 306 (vapor. in Benzol): Ber.: C 79,25 H 11,95 N 8,81

Gef.: C 79,06 H 11,82 N 9,08

MS (70eV): m/e = 317 (M^+ - 1)

235 (M^+ - C_6H_{11}) (100%)

151 (235 - C_6H_{12} ?)

124 (151 - HCN ?)

20.2. Diisobutylaluminiumäthylidenamid (14d)

Versuchsbedingungen wie in 20.1.

Ansatz: 36,6 g (200,0 mmol) 14d (44,6 ml)

7,8 g (200,0 mmol) Kalium

250 ml Hexan

Nicht umgesetztes Kalium abgetrennt: 77,4 mmol.

Isolierter Niederschlag: 33,0 g, weiß, 14e

K-Wert (flammenspektrometrisch): 14,82% K, d.s. 125,2 mmol K im Niederschlag, d.s. 62,6% K-Umsatz bezogen auf 14d

Al-Wert (komplexometrisch): 12,3% Al in 14e

d.h. K/Al = 0,83 : 1.

20.2.1. Umsetzung des Reaktionsproduktes 14e mit Alkylhalogeniden

a) mit CH_3J

13,0 g 14e (mit 14,82% K, d.s. 49,5 mmol $K^{\oplus}$) wurden in 150 ml Hexan aufgeschlämmt und bei RT innerhalb von 2 h mit 8,4 g (59,2 mmol) CH_3J (3,7 ml) in 30 ml Hexan versetzt. Nach weiteren 24 h wurde abfiltriert:

9,2 g weißer Niederschlag (Ber. 49,5 mmol KJ $\triangleq$ 8,1 g). Titration des Niederschlags auf $J^{\ominus}$ (Volhard): 0,4083 g verbrauchen 19,0 ml 0,1n $AgNO_3$, d.s. 59,1% $J^{\ominus}$ (ber. für KJ 76,5%), d.h. der Niederschlag enthält 87,4% (42,8 mmol) KJ.

Das Filtrat wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im HV destilliert.

Erhalten: 5,6 g 14f vom Sdp. 94-96°C/10^{-3} Torr

Rückstand: 4,8 g, bräunlich, viskos, 14g

IR von 14f: Spektrum identisch mit $(iBu)_2AlN{=}CHC_2H_5$ bis auf schwache zusätzliche Banden

MS (70eV): s. S. 61

Qualitativer Nachweis des Hydrolyseprodukts Äthylamin in 14f und 14g: Zu 4,4 g 14f wurden unter Kühlung langsam 10 ml einer gs. Lösung von Pikrinsäure in C_2H_5OH getropft, langsam auf RT kommen gelassen, nach 24 h kurz zum Sieden gebracht und vom Ungelösten abfiltriert. Aus

dem Filtrat wurden 0,2 g gelber Kristalle vom Schmp. 158-159°C des Äthylamin-Pikrates isoliert (Lit.: 165°C, Propylamin-Pikrat Schmp. 135°C).

4,8 g 14g ergaben 0,2 g des Pikrates vom Schmp. 158-160°C.

b) mit Benzylchlorid

13,2 g 14e (K: 14,92%, d.s. 50,4 mmol $K^{\oplus}$) wurden in 150 ml Hexan aufgeschlämmt, mit 7,0 g (55,3 mmol) $PhCH_2Cl$ in 20 ml Hexan versetzt und das Gemisch 17 h bei 60°C gehalten. Danach wurden 16,1 g (116,5 mmol) $NaAlEt_3H$ fest zugefügt und weitere 20 h bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde sauer/alkalisch (s. 13, a)) aufgearbeitet.

Saure Phase: 1,9 g, nicht untersucht

Alkal. Phase: 5,5 g

Die Destillation der alkalischen Phase ergab:

4,5 g (56 % bezogen auf $K^{\oplus}$) 3-Phenylpropylamin (51) vom Sdp. 110°C/10 Torr und 85,1% (GC14) Reinheit

IR: ν_{NH_2} = 3280 K, 3360 K, aromatische und aliphatische CH-Abs.

^{1}H-NMR (60MHz, unverdünnt):

① ② ④ ② ③
$Ph\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$

		①	②	③	④
τ (TMS)		2,87	7,46	7,76	8,41
Integr.	Ber.:	5	4	2	2
(ohne NH_2)	Gef.:	4,9	4,0	0	2,1

20.2.2. Thermolyse von 14e

0.9420 g 14e (14,8% $K^{\oplus}$, d.s. 3,57 mmol $K^{\oplus}$) wurden in einer Alkoholyseapparatur "trocken" 4 h auf 240°C erhitzt. Dabei entstanden 39,1 Nml (1,75 mmol) i-Butan und 12,0 Nml (0,53 mmol) i-Buten,

d.h. Ber.: K : C_4H_{10} = 2 : 1

Gef.: K : C_4H_{10} = 2 : 0,98.

Der Thermolyserückstand (0,7474 g) ergab bei der Alkoholyse 132,8 Nml (5,88 mmol) C_4H_{10}. 0,9420 g 14e ergaben also 8,16 mmol i-Butan + i-Buten.

20.2.3. Kryoskopische Molgewichtsbestimmungen bei $R_2AlN=CHCH_3$ in Abhängigkeit von den Substituenten R

a) Di-n-butylaluminiumäthylidenamid:

Einwaage Benzol: 26,1286 g

t_0: 2,868
2,867

Einwaage $(n\text{-}C_4H_9)_2AlN=CHCH_3$: 0,4896 g

t_1: 2,604 $\Delta t = t_0 - t_1 = 0,266$
2,600

Mol.-Masse (berechnet für dimer): = 366
gefunden: 357

b) Di-isobutylaluminiumäthylidenamid:

Einwaage Benzol: 26,0819 g

t_0: 2,868
2,867

Einwaage $(i\text{-}C_4H_9)_2AlN=CHCH_3$: 0, 48929

t_1: 2,590 $\Delta t = t_0 - t_1 = 0,278$
2,589

Mol.-Masse (berechnet für dimer): = 366
gefunden: 342

21. Reaktion von Dialkylaluminium-2-pyridylmethylidenamid (55) mit Kalium

Zu 20,5 g (197,1 mmol) 2-Pyridinonitril in 150 ml THF wurden bei 0°C 18,6 g (216,7 mmol) $(C_2H_5)_2AlH$ (21,7 ml) in 50 ml THF getropft (4 h). Dabei färbte sich die Reaktionsmischung anfangs rot, dann schnell dunkelblau. Das IR dieser Lösung zeigte die erwarteten Absorptionen im Aromaten- bzw. Doppelbindungsbereich: 1555, 1595, 1605 K, kein al-H, kein -C≡N.

Die Lösung wurde bei -78°C mit 7,7 g (200,0 mmol) Kalium versetzt. Nach 24 h wurden 0,5 g (12,8 mmol) nichtreagiertes Kalium entnommen, d.h. 187,9 mmol K sind in Lösung.

Das Reaktionsgemisch (-78°C) wurde sauer (70,0 g konz. H_2SO_4 + 300 ml H_2O) / alkalisch aufgearbeitet:

Saure Phase: Rückstand < 0,1 g

Alkal. Phase: 19,7 g, braun, zäh

Der alkalische Rohrückstand wurde nochmals mehrfach mit Äther extrahiert, vom Ungelösten abgetrennt und nach Abziehen des Äthers der viskose Rückstand (5,7 g) destilliert:

Erhalten: 2,8 g, fest, rötlich, vom Sdp. 115-122°C/10^{-3} Torr

Rückstand: 1,5 g, nicht destillierbar

Das Umkristallisieren des Destillats (Hexan/Toluol ≈ 10:1) ergab: 2,2 g (11 %), weiß, 1.2-Di-2-pyridyl-1-imino-2-aminoäthan (57) vom Schmp. 124-126°C.

$C_{12}H_{12}N_4$ (212,1)

Mol.-Masse 213 (vap. Benzol): Ber.: C 67,92 H 5,66 N 26,42

Gef.: C 68,1 H 5,55 N 26,40

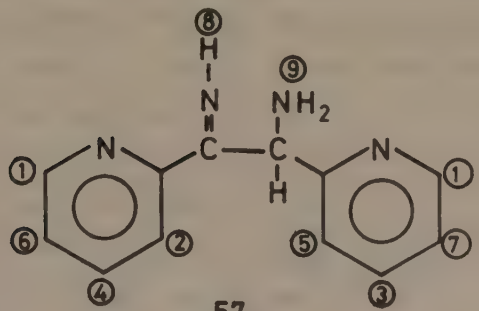
MS (70eV): m/e = 212 (M^+)

195 (M^+-NH_3 ?) (100%)

134 (M^+-Py)

IR (KBr): Bereich C=N: 1655 K

ν_{NH} = 3440 K; ν_{NH_2} = 3300 K



57

^{1}H-NMR (100 MHz, Cl_3CD):

		①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
τ (TMS)		1,49	1,77	2,28	3,36	2,53	2,72	2,88	3,43	5,33
Integr.	Ber.:	2	1	1	1	1	1	1	2	2
	Gef.:	2,1	1,1		2,9		2,5		1,5	1,9

Durch Abkühlen auf -60°C verschwindet ⑧ und die Integration von ⑨ steigt auf 2.2.

21.1. Dialkylaluminiumallylidenamid und Metalle

Die Versuche, s. S. 54, 55, wurden in den dort angegebenen Lösungsmitteln im konz. Bereich von 0,1m - 1m unternommen. Das jeweilige Metall wurde sowohl in großen Stücken als auch als "Sand" eingesetzt. Wurde ein "Abfänger" (s. Gl. 55) verwandt, so wurde er entweder vorher in leichtem Überschuß zugegeben oder es wurde ver-

sucht, ihn mit fortschreitender Abreaktion des Metalls hinzuzugeben. Die Ansätze wurden jedoch nach 2 - 24 h viskos, so daß eine stöchiometrische Abreaktion des Metalls nicht möglich war. Mg und Cs reagierten sehr viel langsamer (ca. 5 - 10 Tage). Auch homogene Metallübertragung führte nicht zum Ziel. In keinem Falle konnte C-C-verknüpftes (dimeres) Produkt isoliert werden.

22. Umsetzung von (RN=CHPh) mit Kalium

22.1. N-Benzyliden-t-butylamin (58)

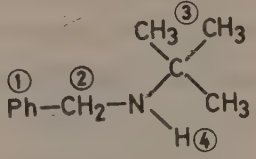
Zu einer Lösung von 10,0 g (62,1 mmol) 58 in 200 ml THF wurden 4,9 g (125,6 mmol) Kalium gegeben. Nach 3 Tagen wurde aus der roten Lösung 0,3 g (7,7 mmol) nicht umgesetztes Kalium entnommen (d.h. 117,9 mmol K in Lösung) und das Reaktionsgemisch hydrolysiert, mit Äther ausgezogen, und nach dem Abdestillieren der vereinigten, getrockneten Ätherphasen blieben 11,0 g gelblicher, flüssiger Rohrückstand. Die Destillation ergab:

8,1 g (84 %) N-t-Butyl-benzylamin (58a) vom Sdp. 55-59°C/0,2 Torr

IR: t-C_4H_9-NH-CH_2Ph (58a) (vergl. Sadtler 16914)

^{1}H-NMR (60 MHz, unverdünnt):

	①	②	③	④
τ (TMS):	2,84	6,44	8,96	9,14
Integr. Ber.:	5	2	9	1
Integr. Gef.:	5,7	2,3	7,8	1,3



22.2. Trimethylsiliziumbenzylidenamid (60a)

a) Bestimmung der Produktverteilung

Versuchsbedingungen und Aufarbeitung s. 13, a).

Ansatz: 9,4 g (53,2 mmol) 60a (10,7 ml)
2,4 g (61,5 mmol) Kalium
60 ml THF

2 ml dieses Ansatzes (intensiv rot) wurden ESR-spektroskopisch untersucht: (ESR-Signal von 2,007735 G)

Saure Phase: 0,7 g, flüssig, hell

Alkal. Phase: 4,4 g, gelblich, flüssig

GC(2): 16,8% v. 24; 60,3% v. 21; 3,7% v. 28;
2,2% v. 29 [Fl-%]

Auswertung s. S. 79.

b) Bestimmung der Diastereomeren von 21

Versuchsbedingungen s. 22.2.1.

Ansatz: 18,2 g (102,8 mmol) 60a
4,0 g (102,7 mmol) Kalium
200 ml THF

Die Hydrolyse erfolgte in einem Gemisch von 100 ml H_2O/10,3 g (100 mmol) PhCHO. Nach dem Extrahieren mit Äther und Trocknen der Ätherphase wurden das Lösungsmittel und der überschüssige Benzaldehyd am Rotavapor abgezogen. Es blieben 12,4 g gelber, fester Rohrückstand, der bis zur Schmelzpunktskonstanz aus Hexan/Toluol (5:1) umkristallisiert wurde:

Erhalten: 7,3 g (37 %) d,l N,N'-Dibenzal-α,α'-diphenyläthylendiamin (25) vom Schmp. 151-153°C (Lit.[93]: 152°C)

$C_{28}H_{24}N_2$ (388,4)

^{1}H-NMR (60 MHz, D'-THF): $(\overset{②}{Ph}\text{-}\overset{③}{CH}\text{-}\overset{①}{N}\text{=}\overset{②}{CH}Ph)_2$ 25

	①	②	③	④
τ (TMS):	1,75	2,31	28	5,27
Integr. Ber.:	2	4	16	2
Gef.:	2,1	3,8	16,0	2,1

Dazu vergl. 12.3 (τ-Lage der meso-Form von 25).

23. Reaktion von Di-isopropoxyaluminiumbenzylidenamid mit Kalium

Versuchsbedingungen und Aufarbeitung s. 13, a).

Ansatz: 10,0 g (38,6 mmol) $(i\text{-Pro})_2AlN{=}CHPh$

1,55 g (38,6 mmol) Kalium

200 ml THF

Reaktionszeit: 48 h. Aufarbeitung:

Saure Phase: 2,0 g, flüssig. Destillation:

1,6 g (69 %) $i\text{-}C_3H_7OH$ (IR) vom Sdp. 80-82°C

Alkal. Phase: 3,3 g, gelb, GC(2) [Fl-%]: 39,3% v. 24; 9,3% v. 21; 2,3% v. 28; 1,4% v. 29

Daraus errechnet sich folgende Produktverteilung (bezogen auf den Metallumsatz und die Ausgangsverbindung):

Benzylamin	(24):	31,4%
1.2-Diphenyläthylendiamin	(21):	7,3%
2.4.5-Triphenylimidazol	(28):	1,9%
2.3.5.6-Tetraphenylpyrazin	(29):	1,3%.

24. Erläuterungen zur Berechnung der Halbstufenpotentiale

Die Meßbedingungen waren mit [9] identisch.

Die Berechnung erfolgt nach dem "Basic"-Programm:

```
 10 READ Z,X0,X3,C6
 20 READ XI,YI,X2,Y2,K
 30 LET E6=((-(XI+X2)*Z)/(5.08))+X0+X3
 40 PRINT "HALBSTUFENPOTENTIAL/SCE= "E6" V"
 50 LET I0=(Y2-Y1)*C6/2.54
 60 PRINT "DIFF.GRENZSTROM="I0 " (A*10^7)"
 70 LET T6=0
 80 LET T8=0
 90 LET E8=0
100 LET E9=0
110 LET N=0
120 READ U,V
130 LET E=(U*Z)/2.54+X0+X3
140 LET E0=E-E6
150 LET S=(V-Y1)*C6/2.54
160 LET Q=(I0-S)/S
170 LET T=.059*CLOG(Q)
180 PRINT " ("E0,"/"T,")"
190 LET E9=E9+E0
200 LET T9=T9+T
210 LET T7=E0*T
220 LET T8=T8+T7
230 LET E8=E8+E0↑2
240 LET T6=T6+T↑2
250 LET N=N+1
260 IF N=K THEN 280
270 GO TO 120
280 LET A=((T8/N)-(E9/N)*(T9/N))/((E8/N)-(E9/N)↑2)
290 LET E7=(SQRT((E8/N)-(E9/N)↑2))*(SQRT((T6/N)-(T9/N)↑2))
300 LET R=(((T8/N)-(E9/N)*(T9/N))/E7)↑2
310 PRINT"N*ALPHA= "A," (KORR.KOEFF.)↑2="R"%"


400 DATA .1,-1.8,.123,10.
500 DATA 10.7,8.6,15.65,18.25,8
600 DATA 10.9,9.1,11.2,9.55,11.65,10.3,12.3,11.75,12.7,12.65,
         13.55,14.8,14.4,16.3,14.9,17.,
1000 END
```

Dabei ist:

Z = Vorschub [V/inches]
X0 = Anfangspotential [V]
X3 = BE/SCE [mV]
C6 = Curr. Range [µA]

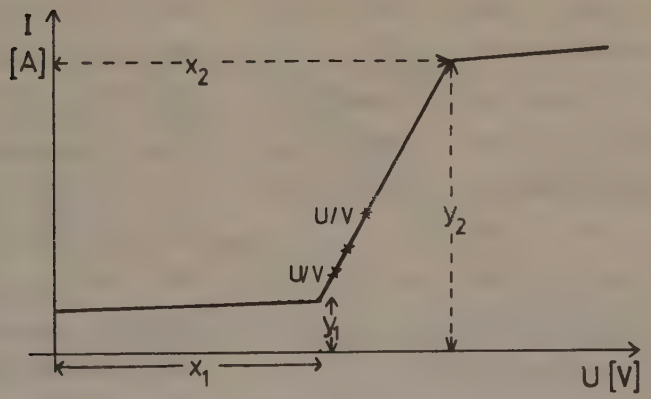
} 400 DATA

X1/Y1 = Koordination des unteren Fußpunkts [cm]
X2/Y2 = Koordination des oberen Fußpunkts [cm]
} vom Bezugspunkt

K = Zahl der Meßpunkte (ohne unteren bzw. oberen Fußpunkt) auf der Kurve
} 500 DATA

UV = Koordinaten der Meßpunkte [cm] vom Bezugspunkt
} 600 DATA

In der Regel wurden zwischen 8 und 12 Meßpunkte ausgewertet.



Bezugspunkt ist der Koordinatenursprung.

Nach der Dateneingabe erfolgte der Ausdruck in folgender Form:

```
HALBSTUFENPOTENTIAL/SCE= -2.1957  V
 DIFF.GRENZSTROM : 37.9921  (A*10↑7)
 ( 0.947835   /  7.44846E-2  )
 ( 0.959646   /  5.67459E-2  )
 ( 0.977362   /  3.95252E-2  )
 ( 1.00295    /  1.85616E-2  )
 ( 1.0187     /  8.30325E-3  )
 ( 1.05217    / -1.50198E-2  )
 ( 1.08563    / -3.51909E-2  )
 ( 1.10531    / -4.88148E-2  )
N*ALPHA= -0.748554            (KORR.KOEFF.)↑2= 0.987313 %
```

Tabelle 15: GC-Meßbedingungen

GC Nr.	Säule	Temp. [°C] Einspritzblock	Temp. [°C] Säule	Temp. [°C] Detektor	Detektor	Trägergas
1	1 m OV17/Glas	290	50/290/8.0 Min	290	FiD	N_2 1 atü
2	1 m OV17/Glas	290	100/290/10.0 Min	300	FiD	N_2 1 BAR
3	40 m CW 20M	180	50/200/4/Min	250	FiD	N_2 0,4 atü
4	20 m CW 20M	300	50/250/6./Min	300	FiD	N_2 0,4 atü
5	3 m OV17/Glas	270	20/290/8./Min	290	FiD	N_2 1 atü
6	1 m OV17/Glas	250	50/290/8/Min	290	FiD	N_2 0,7 atü
7	3 m OV17/Glas	290	20/290/8/Min	300	FiD	N_2 1 BAR
8	3 m SF96/Stahl	200	60/280/7,5/Min	240	WLD	He 75 ml/Min
9	50 m DC 200	250	130	270	FiD	N_2 2 atü
10	40 m CW 20	270	200	290	FiD	N_2 1 BAR
11	50 m OV17/Glas	300	170	300	FiD	N_2 2,5 atü
12	58 m Polyäthylenimin	240	110	260	FiD	N_2 1 BAR

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

1) W. Schlenck und E. Bergmann
Liebigs Ann. Chem. 463, 1 (1928)

2) R.G. Jones und H. Gilman
Chem. Rev. 54, 835 (1954)

3) H.F. Ebel und A. Lüttringhaus in Methoden der organischen Chemie, Houben-Weyl-Müller, 4. Aufl., Bd. 13/1, S. 485, Fußnoten 1-4, Thieme, Stuttgart 1970

4) H.F. Ebel
Fortschr. chem. Forsch. 12, 387 (1969)

5) V. Kalyanaraman und M.V. George
J. Organomet. Chem. 47, 225 (1973)

6) K. Th. Finley
Chem. Rev. 64, 573 (1964)

7) M. Schmidt
"Anorganische Chemie I", S. 63, Hochschultaschenbücherverlag Mannheim 1967

8) F.A. Cotton und G. Wilkinson
"Anorganische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim 1967

9) S. Kintopf
Dissertation, Univ. Bochum 1972

10) L. Holleck und H. Marsen
Z. Elektrochem. 57, 301 (1953)

11) R.F. Bacon und P.C. Freer
Amer. Chem. Journ. 38, 367 (1907)

12) a) L. Eberso
Acta Chem. Scand. 18, 1255 (1964)
b) P.D. Bartlett, T.T. Tidwell und W.P. Weber
Tetrahedron Letters 1970, 2919

13) a) E. Beckmann und T. Paul
Liebigs Ann. Chem. 266, 1 (1891)
b) P.J. Hamrick und Ch.R. Hauser
J. Am. Chem. Soc. 81, 493 (1959)

14) C.N.R. Rao, V. Kalyanaraman und M.V. George
Appl. Spect. Rev. 3, 153 (1970)

15) a) V.M. Kazakova und Y.K. Syrkin
C.A. 58, 3022 (1963)
b) D.H. Eargle Jr. und R. Emrich
J. Org. Chem. 35, 3744 (1970)

16) W. Schlenck, J. Appenrodt, A. Michael und A. Thal
Ber. 47, 473 (1914)

17) W. Schlenck und E. Bergmann
Liebigs Ann. Chem. 463, 281 (1928)

18) J.J. Eisch, D.D. Kaska und C.J. Peterson
J. Org. Chem. 31, 453 (1966)

19) a) J.G. Smith und C.D. Veach
Can. J. Chem. 44, 2497 (1966)
b) J.G. Smith
ibid. 44, 59 (1966)

20) J.G. Smith und I. Ho
J. Org. Chem. 37, 653 (1972)

21) J.G. Smith und I. Ho
ibid. 38, 3601 (1973)

22) B.M. Mikhailov und K.N. Kudyumova
J. Gen. Chem. USSR, Engl. Transl. 26, 899 (1956)

23) J.G. Smith und C.D. Veach
Can. J. Chem. 44, 2245 (1966)

24) J.G. Smith und R.A. Turle
J. Org. Chem. 37, 126 (1972)

25) P. Beak und C.R. Payet
J. Org. Chem. 35, 3281 (1970)

26) F. Hein et al.
Z. Anorg. Allg. Chem. 141, 161 (1924)

27) H. Lehmkuhl
a) Liebigs Ann. Chem. 719, 20 (1968)
b) Chimia 24, 182 (1970)

28) H. Lehmkuhl und J. Culjković
Liebigs Ann. Chem. 1973, 666

29) a) H. Hoberg
Liebigs Ann. Chem. 707, 147 (1967)
b) H. Hoberg und J.B. Mur
ibid. 733, 141 (1970)
c) H. Hoberg und A. Milchereit
ibid. 766, 146 (1972)

30) M. Charton
"Substituent Effects in nonaromatic unsaturated Systems"
aus A.S. Streitwieser Jr. und R.W. Taft, Progress in
Phys. Org. Chem., Vol. 10 (1973)

31) K. Fuki und S. Inagaki
J. Am. Chem. Soc. 95, 4445 (1975)

32) a) L.J. Zakharkin und J.M. Khorlina
Proc. Acad. Sci. USSR 116, 422 (1957)
b) J.E. Lloyd und K. Wade
J. Chem. Soc. (C) 1965, 2662

33) W.S. McDonald
Acta Cryst. B 25, 1385 (1969)

34) H. Lehmkuhl
Angew. Chem. 75, 1090 (1963)

35) J.G. Smith und I. Ho
J. Org. Chem. 37, 653 (1972)

36) P.S. Matteson
"Organometallic Reaction Mechanisms", S. 57, Academic Press, N.Y., London 1974

37) H. Hoberg
unveröffentlicht

38) Kryoskopisch (Benzol), Molgew. ca. 2,
A. Korff, Privatmitteilung

39) H. Hoberg und A. Korff
in Vorbereitung

40) a) E. Bonitz
Ber. 88, 742 (1955)
b) W.P. Neumann
Habilitationsschrift, Uni Gießen (1959)

41) H. Kessler
Angew. Chem. 82, 237 (1970)

42) D. Würmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck und H.A. Staab
Liebigs Ann. Chem. 708, 36 (1967)

43) H.A. Staab, F. Vögtle und A. Mannschreck
Tetrahedron Letters 1965, 697

44) S. Patai
"The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond",
S. 378, 383, Interscience Publishers, N.Y., London 1970

45) A. Cserhegyi, J. Chaudhuri, E. Franta, J. Jagur-Grodzinski und M. Szwarc
J. Amer. Chem. Soc. 89, 7129 (1967)

46) C. Reichardt
"Lösungsmitteleffekte in der organischen Chemie", S. 19,
Verlag Chemie, Weinheim 1969

47) C. Reichardt und K. Dimroth
Fortschr. chem. Forsch. 11, 1 (1968)

48) J. Shabtai und H. Pines
J. Org. Chem. 29, 2408 (1964)

49) S.H. Yu und E.C. Ashy
J. Org. Chem. 36, 2123 (1971)

50) K. Blažević, P.P. Houghton und C.S. Williams
J. Chem. Soc. (C) 1968, 1704

51) R.D. Rieke und P.M. Hudnall
J. Am. Chem. Soc. 94, 7178 (1972)

52) a) s. 45)
b) J.F. Garst
Accounts of chem. Research 4, 400 (1971)
c) M. Szwarc
ibid. 5, 169 (1972)

53) a) J.E. Burnezz et al.
Soc. 1963, 3954
b) A.G. Evans
ibid. 1963, 6034

54) M. Schlosser
J. Organomet. Chem. 8, 9 (1967)

55) M. Schlosser und J. Hartmann
Angew. Chem. 85, 544 (1973)

56) a) D. Seebach
Angew. Chem. 81, 690 (1969)
b) E.J. Corey und D. Seebach
ibid. 77, 1134 (1965)

57) D. Seebach
ibid. 87, 1 (1975)

58) H.F. Ebel und A. Lüttringhaus
in Methoden der organischen Chemie, Houben-Weyl-Müller,
4. Aufl., Bd. 13/1, S. 425, Thieme, Stuttgart 1970

59) F. Beck
Angew. Chem. 84, 798 (1972)

60) B.J. McClelland
Chem. Rev. 64, 301 (1964)

61) Th. Kaufmann
Angew. Chem. 86, 321 (1974)

62) S. Konstantinović
Dissertation Univ. Bochum 1971

63) H. Kessler
Angew. Chem. 82, 237 (1970)

64) G. Wittig und H. Reiff
Angew. Chem. 80, 8 (1968)

65) H. Hoberg
unveröffentlicht

66) V. Kalyanaraman, C.N. Rao und M.V. George
J. Chem. Soc. B, 1971, 2406

67) H.H. Strain
J. Amer. Chem. Soc. 50, 2218 (1928)

68) J.S. Walia, L. Guillot, J. Singh, M.S. Chatta
und M. Satyanarayana
J. Org. Chem. 37, 135 (1972)

69) H.D. Becker
J. Org. Chem. 35, 2099 (1970)

70) C.S. Barnes, E.J. Halbert und R.J. Goldsack
Aust. J. Chem. 26, 1031 (1973)
ibid. 26, 2027 (1973)

71) A.G. MacDiarmid und A.C. Maddock
J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 411 (1955)

72) R.D. Cowell, G. Urry und S.I. Weissmann
J. Amer. Chem. Soc. 85, 822 (1963)

73) J.J. Eisch und R.J. Beuhler
J. Org. Chem. 28, 2876 (1963)

74) C. Krüger, E.G. Wannagat und E.G. Rochow
Ber. 96, 2138 (1963)

75) H. Hoberg und V. Götz
in Vorbereitung

76) F. Gerson
"Hochauflösende ESR-Spektroskopie", S. 31,
Verlag Chemie, Weinheim 1967

77) E. Heilbronner und H. Bock
"Das HMO-Modell und seine Anwendung", Bd. 1, S. 336,
Verlag Chemie, Weinheim 1968; Bd. 2, S. 367 (1969)

78) L. Holleck und L. Kastening
Z. Elektrochem. 60, 127 (1956)

79) L. Horner und D.H. Skaletz
Liebigs Ann. Chemd 1975, 1210-1228

80) A. Lomax, R. Hirasawa und A.J. Bard
J. Electrochem. Soc. 119, 1679 (1973)

81) J.M. Scott und W.H. Jura
Can. J. Chem. 45, 2375 (1967)

82) H. Lehmkuhl und K. Ziegler in
Houben-Weyl-Müller, 4. Aufl., Bd. 13/4, S. 285,
Thieme, Stuttgart 1970

83) G. Schwarzenbach
"Die komplexometrische Titration"

84) K.H. Claus und C. Krüger
Z. Anal. Chem. 262, 257 (1972)

85) Beilstein XII, II 113

86) P.L. Pickard und T.L. Talbot
J. Org. Chem. 26, 4886 (1961)

87) T. Mosetti, G. Torre
Synthesis 1970, 141

88) E.C. Ashby
J. Amer. Chem. Soc. 95, 6485 (1973)

89) M. Pfajfer
Dissertation, Univ. Bochum 1971

90) K. Wade und B.K. Wyatt
Soc. (A) 1967, 1339

91) W. Fenzl, Mülheim-Ruhr

92) Beilstein E I 13, S. 76, E II 13, S. 114, E III 13, S. 471

93) Beilstein 13, S. 250, E III 13, S. 476

94) Beilstein E II 23, S. 280

95) Beilstein E II 23, S. 304

96) Beilstein 13, S. 1094

97) A. Weißgerber und H. Bach
Ber. 64, 1095 (1931)

98) Beilstein E II 23, S. 254

99) Beilstein 23, S. 269

100) R.E. Steiger
Org. Synthesis 22, 24 (1942)

101) Beilstein E II 12, S. 770

102) H.D. Law
Transactions Chem. Soc. 91, 748 (1907)

Lebenslauf

24. Sept. 1944	geboren in Gleiwitz als Sohn des Chemikers Dr. Eugen Griebsch und seiner Ehefrau Maria, geb. Sauer
1951 - 1955	Besuch der Grundschule in Berlin-Britz
1955 - 1959	Besuch des Französischen Gymnasiums Berlin-Reinickendorf
1959 - 1961	Besuch des Albert-Einstein-Gymnasiums Berlin-Britz
1961-1963	Besuch des Freiherr-vom-Stein-Gymnasiums in Hamm/Westf.
Feb. 1965	Reifeprüfung am Albert-Einstein-Gymnasium Berlin-Britz
SS 1965	Immatrikulation an der TU Berlin
1965 - 1967	Wehrdienst
SS 1967	Beginn des Chemiestudiums an der TU Berlin
SS 1969	Diplomchemiker-Vorprüfung
1971/72	mündliche Diplomchemiker-Hauptprüfung
Feb. 1972 - Nov. 1972	Diplomarbeit unter Leitung von Prof. H. Kölbel, TU Berlin
April 1973	Beginn der Doktorarbeit am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr

1 Benzalanilin, PhCH=NPh

14 $(R_2AlN{=}CHR')_2$

	R	R'
14a	Alkyl	Alkyl
14b	C_2H_5	CH_3
14c	i-C_4H_9	C_6H_{11}
14d	i-C_4H_9	CH_3
14h	i-C_4H_9	C_2H_5

15 $(PhCH{-}N(AlR_2)M)_2$; R=Alkyl; M=Metall

16 $R_2Al(M)N{-}C(H)(M){-}R'$ R = C_2H_5; M = Metall

17 $(R_2AlN{=}CHPh)_2$; R=Et = a; R=iBu = b

20 PhCHO

21 $(PhCH{-}NH_2)_2$, 1.2-Diphenyläthylendiamin

24 $PhCH_2NH_2$

28 2.4.5-Triphenylimidazol

29 2.3.5.6-Tetraphenylpyrazin

25 $(PhC{=}NPh)_2$

41 $(Et_2AlN{=}C(Ph)Ph)_2$

60a $(CH_3)_3SiN{=}CHPh$